



TJK/406

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARKS OFFICE

In re Application of: Daigo Aoki

) METHOD OF PRODUCING  
) ELECTROLUMINESCENT  
) ELEMENT

Serial No.: 10/634,009

)

)

Filed: 8/4/2003

)

)

Group Art Unit:

)

)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPIES OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Mail Stop:  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the original Japanese foreign application for the above referenced application based on a direct national filing in the U.S. on August 4, 2003. This U.S. application claims priority from Japanese Patent Application No 2002-227222, filed August 5, 2002 and meets the formality requirements set forth under 35 U.S.C. § 119.

Date:

10/7/03

Wildman, Harrold, Allen & Dixon LLP  
225 West Wacker Drive  
Chicago, IL 60606  
Ph. (312) 201-2000  
Fax (312) 201-2555

Respectfully submitted,

By:

Timothy J. Keefer Reg. No. 35,567

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450.

10/7/2003  
Timothy J. Keefer

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    8 月    5 日  
Date of Application:

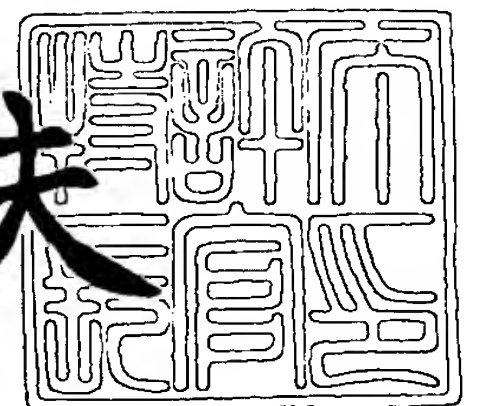
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 2 7 2 2 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 2 7 2 2 2 ]

出    願    人            大 日 本 印 刷 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 9 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 020215

【提出日】 平成14年 8月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 青木 大吾

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100101203

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 昭彦

【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0105701

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 エレクトロルミネッセント素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極層を準備し、前記電極層上または前記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、前記電極層または前記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層を形成する分解除去層形成工程と、

基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙において配置した後、前記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記分解除去層をパターン状に形成する分解除去層パターンニング工程と、

前記光触媒処理層を前記分解除去層から取り外す取り外し工程と、

前記分解除去層のパターンに従い、有機エレクトロルミネッセント層を電極層上または電荷注入輸送層上に形成する有機エレクトロルミネッセント層形成工程と、  
を少なくとも有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 2】 前記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロッジェット膜、もしくは交互吸着膜のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 3】 電極層を準備し、前記電極層上または前記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、電荷遮蔽性を有する材料から形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を形成する分解除去層形成工程と、

基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙において配置した後、前記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記分解除去層をパターン

状に形成する分解除去層パターンニング工程と、

前記光触媒処理層を前記分解除去層から取り外す取り外し工程と、

前記分解除去層の表面およびこの分解除去層が分解除去され露出している前記電極層または前記電荷注入輸送層を覆うように、有機エレクトロルミネッセント層を形成する有機エレクトロルミネッセント層形成工程と、  
を少なくとも有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 4】 基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および電極層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する電極層パターンニング工程と、

前記光触媒処理層を前記電極層から取り外す取り外し工程と、

前記電極層の液体との濡れ性が向上した領域上に有機エレクトロルミネッセント層を形成する有機エレクトロルミネッセント層形成工程と、  
を有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 5】 電極層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する電荷注入輸送層を形成する電荷注入輸送層形成工程と、

基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記電荷注入輸送層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する電荷注入輸送層パターンニング工程と、

前記光触媒処理層を前記電荷注入輸送層から取り外す取り外し工程と、

前記電荷注入輸送層の、液体との濡れ性が向上した領域上に有機エレクトロルミネッセント層を形成する有機エレクトロルミネッセント層形成工程と、  
を少なくとも有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 6】 前記電荷注入輸送層は、 $\text{Y}_n\text{SiX}_{(4-n)}$ （ここで、

Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシル基またはハロゲンを示す。nは0～3までの整数である。)で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンおよび光触媒から少なくともなることを特徴とする請求項5に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項7】 前記電荷注入輸送層および光触媒処理層に含有される光触媒は、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、および酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) から選択される1種または2種以上の物質であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項8】 前記光触媒が二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) であることを特徴とする請求項7に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項9】 前記分解除去層パターンニング工程、前記電極層パターンニング工程および前記電荷注入輸送層パターンニング工程で、エネルギー照射する際に、前記光触媒処理層と、前記分解除去層、前記電極層または前記電荷注入輸送層との間隔を、 $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内とすることを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項10】 前記電極層は、基材上に形成されていることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項11】 第1電極層と、前記第1電極層上または前記第1電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ前記第1電極層または前記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層と、前記分解除去層が分解除去され露出している電極層上または電荷注入輸送層上にパターン状に形成され、少なくとも発光層を含む有機エレクトロルミネッセント層と、前記有機エレ

クトロルミネッセント層上に形成されている第 2 電極層とを少なくとも有することとを特徴とするエレクトロルミネッセント素子。

【請求項 1 2】 第 1 電極層と、前記第 1 電極層上または前記第 1 電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ、電荷遮蔽性を有する分解除去層と、前記第 1 電極層および分解除去層を被覆するように形成され、少なくとも発光層を含む有機エレクトロルミネッセント層と、前記有機エレクトロルミネッセント層上に形成されている第 2 電極層とを少なくとも有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子。

【請求項 1 3】 前記第 1 電極層は、基材上に形成されていることを特徴とする請求項 1 1 または請求項 1 2 に記載のエレクトロルミネッセント素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により特性が変化する層を用いて、有機エレクトロルミネッセント（以下、エレクトロルミネッセントを EL と略す場合がある。）層のパターニングを行う EL 素子の製造方法であって、光触媒の影響を受けない EL 素子の製造方法に関するものである。

##### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

EL 素子は、対向する電極から注入された正孔および電子が発光層内で結合し、そのエネルギーで発光層中の蛍光物質を励起し、蛍光物質に応じた色の発光を行うものであり、自発光の面状表示素子として注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜 EL ディスプレイは、印加電圧が 1 0 V 弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示ディスプレイへの応用が期待されている。

##### 【0 0 0 3】

このような EL 素子を用いたディスプレイの製造にあっては、有機 EL 層等の

パターニングが通常がなされている。このような E L 素子のパターニング方法としては、発光材料をシャドウマスクを介して蒸着する方法、インクジェットによる塗りわけ方法、紫外線照射により特定の発光色素を破壊する方法、スクリーン印刷法等の種々のパターニング方法が提案されているが、緻密なパターニングの形成を容易に可能とする光触媒を用いる方法も提案されている。

#### 【 0 0 0 4 】

この光触媒を用いる E L 素子の製造方法は、光触媒を含有する層が、エネルギー照射されると、それに伴う光触媒の作用から、光触媒を含有する層の濡れ性が変化することを利用したものである。すなわち、この濡れ性の違いによるパターンを利用することにより、有機 E L 層をパターン状に形成するのである。このように光触媒を用いる E L 素子の製造方法は、エネルギーの照射のみで濡れ性の違いによるパターンを形成することができることから、有機 E L 層のパターニングに要する手間を大幅に省略することができる点で有用な方法である。

#### 【 0 0 0 5 】

しかしながら、このような光触媒を用いて E L 素子を製造する方法においては、光触媒を含有する層が、E L 素子の構成に含まれるため、内部に含有される光触媒の半永久的な作用により、E L 素子が光触媒の影響を受ける可能性が考えられるという問題があった。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、有機 E L 層のパターニングが容易であり、かつ、光触媒の影響の少ない E L 素子の製造方法を提供することを主目的とするものである。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は請求項 1 において、電極層を準備し、上記電極層上または上記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、上記電極層または上記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層を形成する分解除去層形成工程と



、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および上記分解除去層を  $200\mu\text{m}$  以下の間隙において配置した後、上記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、上記分解除去層をパターン状に形成する分解除去層パターンニング工程と、上記光触媒処理層を上記分解除去層から取り外す取り外し工程と、上記分解除去層のパターンに従い、有機 EL 層を電極層上または電荷注入輸送層上に形成する有機 EL 層形成工程とを少なくとも有することを特徴とする EL 素子の製造方法を提供する。

#### 【0008】

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギーを照射することによりパターン状に形成し、さらに、このような分解除去層が、電極層上に形成されている場合には当該電極層と、または電荷注入輸送層上に形成されている場合には電荷注入輸送層と液体との接触角が異なるので、これらの濡れ性の違いを利用することにより、特に煩雑な手間等を要することなく、分解除去層のパターンに応じたパターンに有機 EL 層を形成することができるのである。さらに、分解除去層をパターンニングした後は、光触媒処理層を分解除去層から取り外すため、EL 素子自体には光触媒処理層が含まれることがなく、従って、光触媒処理層中の光触媒の作用による影響に対する心配がないといった利点を有するものである。

#### 【0009】

上記請求項 1 に記載された発明においては、請求項 2 に記載するように、上記分解除去層が、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロジェット膜、もしくは交互吸着膜のいずれかであることが好ましい。このような材料により分解除去層を形成することにより、光触媒の作用により分解可能な比較的強度の高い薄膜を形成することができるからである。また、薄膜の材質を選択することにより、分解除去層が分解除去される際に露出する電極層または電荷注入輸送層と、良好な濡れ性の差を形成することができるからである。

#### 【0010】

本発明においてはまた、請求項 3 に記載するように、電極層を準備し、上記電極層上または上記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、電荷遮蔽性を有する材料から形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を形成する分解除去層形成工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および上記分解除去層を  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、上記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、上記分解除去層をパターン状に形成する分解除去層パターニング工程と、上記光触媒処理層を上記分解除去層から取り外す取り外し工程と、上記分解除去層の表面およびこの分解除去層が分解除去され露出している上記電極層または上記電荷注入輸送層を覆うように、有機 EL 層を形成する有機 EL 層形成工程とを少なくとも有することを特徴とする EL 素子の製造方法を提供する。

#### 【0011】

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギーを照射することによりパターン状に形成し、さらに、このようにして形成された分解除去層が例えば、電極層上に位置する場合には、当該電極層および分解除去層を被覆するように、また、当該分解除去層が電荷注入輸送層上に形成されている場合には、当該電荷注入輸送層および分解除去層を被覆するように、有機 EL 層を形成することにより、当該分解除去層は電荷遮蔽性を有するので、分解除去層上に位置する有機 EL 層には電荷が注入されない。従って、有機 EL 層を全面に成膜した場合であっても、有機 EL 層をパターン状に形成した場合と同様の効果を得ることができるのである。さらに、分解除去層をパターニングした後は、光触媒処理層を分解除去層から取り外すため、EL 素子自体には光触媒処理層が含まれることがなく、従って、光触媒処理層中の光触媒の作用による影響に対する心配がないといった利点を有するものである。

#### 【0012】

さらに、本発明においては、請求項 4 に記載するように、基板上に光触媒を含

有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および電極層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方角からエネルギーをパターン照射し、上記電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する電極層パターンニング工程と、上記光触媒処理層を上記電極層から取り外す取り外し工程と、上記電極層の液体との濡れ性が向上した領域上に有機 EL 層を形成する有機 EL 層形成工程とを有することを特徴とする EL 素子の製造方法を提供する。

### 【0013】

本発明においては、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギー照射することにより電極層表面に濡れ性の差によるパターンを形成し、さらに、この濡れ性の違いによるパターンを利用して電極層上に有機 EL 層を形成するので、特にエネルギー照射後に後処理を必要とせずに有機 EL 層を高精細なパターンに形成することができるのである。また、電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成した後は、光触媒処理層を電極層から取り外すため、EL 素子自体には光触媒処理層が含まれることがなく、従って、光触媒処理層中の光触媒の作用による EL 素子に対する影響がないといった利点を有するものである

また、本発明においては、請求項 5 に記載するように、電極層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する電荷注入輸送層を形成する電荷注入輸送層形成工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および上記電荷注入輸送層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方角からエネルギーをパターン照射し、上記電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する電荷注入輸送層パターンニング工程と、上記光触媒処理層を上記電荷注入輸送層から取り外す取り外し工程と、上記電荷注入輸送層の、液体との濡れ性が向上した領域上に有機 EL 層を形成する有機 EL 層形成工程とを少なくとも有することを特徴とする EL 素子の製造方法を提供する。

### 【0014】

本発明においては、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギー照射することにより電荷注入輸送層に濡れ性の差によるパターンを形成し、さらに、こ



の濡れ性の違いによるパターンを利用して電荷注入輸送層上に有機 E L 層を形成するので、特にエネルギー照射後に後処理を必要とせずに有機 E L 層を高精細なパターンに形成することができるのである。また、電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成した後は、光触媒処理層を電荷注入輸送層から取り外すため、E L 素子自体には光触媒処理層が含まれることがなく、従って、光触媒処理層中の光触媒の作用による影響を回避できるといった利点を有するものである。

#### 【 0 0 1 5 】

上記請求項 5 に記載された発明においては、請求項 6 に記載するように、上記電荷注入輸送層は、 $Y_n Si X_{(4-n)}$ （ここで、Y はアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、X はアルコキシル基またはハロゲンを示す。n は 0 ～ 3 までの整数である。）で示される珪素化合物の 1 種または 2 種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンおよび光触媒から少なくともなることが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

電荷注入輸送層をこのようなオルガノポリシロキサンおよび光触媒を含有する構成とすることにより、光触媒処理層基板を介してエネルギーを照射し、電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する際、その感度が向上し、より高精細なパターンを電荷注入輸送層に形成することができるからである。

#### 【 0 0 1 7 】

上記請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載に記載された発明においては、請求項 7 に記載するように、上記電荷注入輸送層および光触媒処理層に含有される光触媒は、二酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化スズ ( $SnO_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ )、酸化タングステン ( $WO_3$ )、酸化ビスマス ( $Bi_2O_3$ )、および酸化鉄 ( $Fe_2O_3$ ) から選択される 1 種または 2 種以上の物質であることが好ましくは、その中でも特に、請求項 8 に記載するように、二酸化チタン ( $TiO_2$ ) であることが好ましい。これは、二酸化チタンのバンドギャップエネルギーが高いため光触媒として有

効であり、かつ化学的にも安定で毒性もなく、入手も容易だからである。

#### 【0 0 1 8】

上記請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項 9 に記載するように、上記分解除去層パターンニング工程、上記電極層パターンニング工程および上記電荷注入輸送層パターンニング工程で、エネルギー照射する際に、上記光触媒処理層と、上記分解除去層、上記電極層または上記電荷注入輸送層との間隔を、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の範囲内とすることが好ましい。エネルギー照射を行う際に、光触媒処理層を上記範囲内の間隔を有して配置することにより、短時間のエネルギー照射で、分解除去層を分解除去することができ、さらに、濡れ性の変化した電極層または電荷注入輸送層を得ることができるからである。

#### 【0 0 1 9】

上記請求項 1 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項 1 0 に記載するように、上記電極層は、基材上に形成されていることが好ましい。上記 E L 素子が自己支持性を有していない場合などに、基材上に E L 素子を形成することにより、強度を向上させることができるからである。

#### 【0 0 2 0】

本発明においてはまた、請求項 1 1 に記載するように、第 1 電極層と、上記第 1 電極層上または上記第 1 電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ上記第 1 電極層または上記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層と、上記分解除去層が分解除去され露出している電極層上または電荷注入輸送層上にパターン状に形成され、少なくとも発光層を含む有機 E L 層と、上記有機 E L 層上に形成されている第 2 電極層とを少なくとも有することを特徴とする E L 素子を提供する。

#### 【0 0 2 1】

本発明においては、電極層上または電荷注入輸送層上に分解除去層をパターン状に形成し、かつ当該分解除去層は、分解除去層の下に位置する電極層または電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なるため、この濡れ性の違いを利用するこ

とにより、パターン状に形成された分解除去層のパターンに沿って、高精細なパターンに形成された有機EL層を有するEL素子とすることができるのである。また、EL素子自体には、光触媒が含有されていないため、光触媒の半永久的な作用による影響を回避することが可能である。

#### 【0 0 2 2】

さらに、本発明においては、請求項12に記載するように、第1電極層と、上記第1電極層上または上記第1電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ、電荷遮蔽性を有する分解除去層と、上記第1電極層および分解除去層を被覆するように形成され、少なくとも発光層を含む有機EL層と、上記有機EL層上に形成されている第2電極層とを少なくとも有することを特徴とするEL素子を提供する。

#### 【0 0 2 3】

本発明においては、電極層上または電荷注入輸送層上に電荷遮蔽性を有する分解除去層を形成しているので、有機EL層を特にパターン状に形成しなくとも、分解除去層上に位置する有機EL層には、電極層からの電荷が注入されないため、有機EL層をパターン状に形成した場合と同様の効果を得ることができるのである。また、EL素子自体には、光触媒が含有されていないため、光触媒の半永久的な作用による影響を回避することができ、長寿命化が可能となる。

#### 【0 0 2 4】

上記請求項11または請求項12に記載された発明においては、請求項13に記載するように、上記第1電極層は、基材上に形成されていることが好ましい。

#### 【0 0 2 5】

上記分解除去層を有するEL素子が自己支持性を保持していない場合には、基材上に形成することにより、EL素子の強度を向上させることができるからである。

#### 【0 0 2 6】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のEL素子およびその製造方法について説明する。まず、製造方

法について説明する。

### 【 0 0 2 7 】

#### I. E L 素子の製造方法

本発明の E L 素子の製造方法においては、有機 E L 層のパターニングを行うために、予め、エネルギー照射に伴う光触媒の作用から特性が変化する層を有機 E L 層のパターンに応じてパターン状に形成し、このパターン状に形成された特性が変化する層を利用して有機 E L 層のパターニングを行い、E L 素子を製造する方法である。

### 【 0 0 2 8 】

本発明においては、このような特性が変化する層として、種々の特性が変化する層を用いることができるが、特に有機 E L 層を高精細なパターンに形成することを容易に可能とする、濡れ性が変化する層や、分解除去される層であることが好ましい。そこで、以下、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を用いた態様と、濡れ性が変化する層を用いた態様とに分けて説明する。さらに、分解除去層を用いた場合には、パターン状に形成された分解除去層の濡れ性を利用して有機 E L 層のパターニングを行う第 1 実施態様と、パターン状に形成された分解除去層の電荷遮蔽性を利用する第 2 実施態様とに分けることができる。一方、濡れ性が変化する層を用いた場合においては、電極層の濡れ性の変化を利用する第 3 実施態様と、電荷注入輸送層の濡れ性の変化を利用する第 4 実施態様とに分けることができる。以下、これら各々の実施態様について詳細に説明する。

### 【 0 0 2 9 】

#### (I) 第 1 実施態様

第 1 実施態様は、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を用いる態様であり、さらに、そのような分解除去層の濡れ性を利用して有機 E L 層のパターニングを行う態様である。

### 【 0 0 3 0 】

このような本態様の E L 素子の製造方法は、電極層を準備し、前記電極層上または前記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、エネルギー照射に伴う

光触媒の作用により分解除去され、前記電極層または前記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層を形成する分解除去層形成工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、前記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方  
向からエネルギーをパターン照射し、前記分解除去層をパターン状に形成する分解除去層パターンニング工程と、前記光触媒処理層を前記分解除去層から取り外す取り外し工程と、前記分解除去層のパターンに従い、有機 EL 層を電極層上または電荷注入輸送層上に形成する有機 EL 層形成工程とを少なくとも有することを特徴とするものである。

#### 【 0 0 3 1 】

本態様における分解除去層は、電極層上に形成する場合と、電荷注入輸送層上に形成される場合とがある。電極層上に分解除去層を形成する場合には、当該電極層と分解除去層とで、異なる濡れ性を呈するように形成されていることから、この濡れ性の差を利用し、かつ分解除去層のパターンに沿って有機 EL 層をパターン状に形成するのである。一方、電荷注入輸送層上に分解除去層を形成する場合には、電荷注入輸送層と分解除去層との液体に対する接触角が異なるように形成することにより同様に有機 EL 層をパターン状に形成するのである。

#### 【 0 0 3 2 】

さらに、本態様においては、分解除去層をパターン状に形成する際、光触媒を含有する光触媒処理層を用い、この光触媒処理層を介して分解除去層にエネルギーをパターン照射するので、光触媒を含有していない分解除去層に対して、光触媒の作用により分解除去することが可能である。さらに、分解除去層のパターンニングが終了した後は、光触媒処理層は分解除去層から取り外すため、EL 素子自体に光触媒処理層が含まれることがなく、光触媒の半永久的な作用が EL 素子に及ぶことが回避されるのである。

#### 【 0 0 3 3 】

このような本態様の EL 素子の製造方法について、図面を用いて説明する。

#### 【 0 0 3 4 】



図1は、本態様のEL素子の製造方法の一例を示すものである。この製造方法においては、まず透明基板1とこの透明基板1上に形成された光触媒処理層2とからなる光触媒処理層基板3を準備し、さらに、光触媒処理層基板3とは別に、基材4を準備し、この基材4上に第1電極層5を形成し、次いで、この第1電極層5上に分解除去層6を形成する（図1（a）参照）。

#### 【0035】

次に、この光触媒処理層基板3の光触媒処理層2と、分解除去層6とが向かい合うように配置し、フォトマスク8を介して、紫外線を照射する（図1（b）参照）。

#### 【0036】

上記紫外線の照射により、光触媒処理層2に含有される光触媒の作用から、紫外線照射領域の分解除去層6が分解除去される。次いで、光触媒処理層基板3を分解除去層6から取り外す（離す）ことにより、紫外線照射領域の分解除去層6が分解除去され、パターン状に形成された分解除去層6を得る（図1（c）参照）。

#### 【0037】

本態様における分解除去層6は、分解除去層6の下に位置する第1電極層5と濡れ性に違いがあるため、この濡れ性の違いを利用して、分解除去層6が分解除去され、第1電極層5が露出している領域上に、有機EL層9を形成する。

#### 【0038】

さらに、有機EL層9上に第2電極層13を形成する（図1（e）参照）。これにより、例えば、第2電極層13を透明電極とした場合には、図の上方から光を取り出すEL素子を得ることができる。

#### 【0039】

このような本発明のEL素子の製造方法について、各工程ごとに詳細に説明する。

#### 【0040】

##### A. 分解除去層形成工程

本態様における分解除去層形成工程とは、電極層上または電極層上に成膜され

ている電荷注入輸送層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を形成する工程である。

#### 【 0 0 4 1 】

以下、本工程を構成する分解除去層、電極層および電荷注入輸送層について説明する。

#### 【 0 0 4 2 】

##### (1) 分解除去層

まず、分解除去層について説明する。本態様における分解除去層は、エネルギー照射された際に光触媒処理層中の光触媒の作用により、エネルギー照射された部分の分解除去層が分解除去される層であり、かつ、分解除去層が分解除去された際に、露出する層（例えば、分解除去層が電極層上に形成されている場合には、電極層であり、分解除去層が電荷注入輸送層上に形成されている場合には、電荷注入輸送層である。）と、異なる濡れ性を呈する層である。

#### 【 0 0 4 3 】

このような分解除去層は、エネルギー照射した部分が光触媒の作用により分解除去されることから、現像工程や洗浄工程を行うことなく分解除去層のある部分と無い部分からなるパターン、すなわち凹凸を有するパターンを形成することができる。

#### 【 0 0 4 4 】

なお、この分解除去層は、エネルギー照射による光触媒の作用により酸化分解され、気化等されることから、現像・洗浄工程等の特別な後処理なしに除去されるものであるが、分解除去層の材質によっては、洗浄工程等を行ってもよい。

#### 【 0 0 4 5 】

また、本態様においては、パターン状に形成された分解除去層を用い、かつ分解除去層の濡れ性を利用して、有機EL層をパターンニングする態様であることから、分解除去層とこの分解除去層が分解除去されて露出する電極層または電荷注入輸送層との液体の接触角が異なるように構成されている。本態様は、分解除去層を所望のパターンに形成した後、分解除去層および分解除去層が分解除去され露出している層が、異なる濡れ性を保持することを利用して有機EL層をパター

ン状に形成するからである。

【 0 0 4 6 】

さらに、分解除去層が有する濡れ性としては、有機 E L 層を分解除去層が分解除去され露出している領域上に形成する場合には、分解除去層の下に位置する層（例えば、分解除去層が電極層上に形成されている場合には、電極層、分解除去層が電荷注入輸送層上に形成されている場合には、電荷注入輸送層）の液体との接触角より分解除去層の液体との接触角が大きいことが好ましい。これにより、有機 E L 層を形成する有機 E L 層形成用塗工液が、分解除去層表面に付着することが少なく、分解除去層が形成されていない領域上に良好に付着させることができるからである。

【 0 0 4 7 】

このような場合、塗布される有機 E L 層塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する分解除去層の接触角が、当該分解除去層が分解除去され露出している電極層または電荷注入輸送層のそれよりも、 $1^{\circ}$  以上、特に  $5^{\circ}$  以上、中でも  $10^{\circ}$  以上大きいことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

このような場合、分解除去層表面に要求される撥液性としては、塗布される有機 E L 層塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する接触角が、 $30^{\circ}$  以上、特に  $40^{\circ}$  以上、中でも  $50^{\circ}$  以上となるものであることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

一方、有機 E L 層を分解除去層上に形成する場合には、分解除去層が分解除去され露出している層（例えば、分解除去層が電極層上に形成されている場合には、電極層、分解除去層が電荷注入輸送層上に形成されている場合には、電荷注入輸送層）の液体との接触角より分解除去層上の液体との接触角が小さいことが好ましい。これにより、有機 E L 層を形成する有機 E L 層形成用塗工液が、電極層または電荷注入輸送層上に付着することが少なく、分解除去層上に良好に付着させることができるからである。

【 0 0 5 0 】



なお、ここでいう液体との接触角は、種々の表面張力を有する液体との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製 C A - Z 型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して 3 0 秒後）し、その結果から、もしくはその結果をグラフにして得たものである。また、この測定に際して、種々の表面張力を有する液体としては、純正化学株式会社製のぬれ指数標準液を用いた。

#### 【 0 0 5 1 】

また、本態様における分解除去層の膜厚としては、後述する分解除去層のパターニング工程において、照射されるエネルギーに伴う光触媒の作用により分解除去することが可能な膜厚であれば特に限定されない。具体的には、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲内である。

#### 【 0 0 5 2 】

このような分解除去層に用いることができる材料としては、上述した分解除去層の特性、すなわちエネルギーを照射する際に、分解除去層と所定の間隙において配置される光触媒処理層中に含有される光触媒の作用により分解除去される材料であり、かつ好ましくは、上記範囲内の液体との接触角を有する材料である。このような材料を選択し、機能性薄膜、すなわち、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロッケット膜、および交互吸着膜等の製造方法により形成することにより、比較的強度の高い薄膜を形成することができ、かつ、分解除去層と、電極層または電荷注入輸送層とで良好な濡れ性の差を形成することができる。

#### 【 0 0 5 3 】

ここで、本態様に用いられる自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロッケット膜、および交互吸着膜について具体的に説明する。

#### 【 0 0 5 4 】

##### ① 自己組織化単分子膜

自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer)の公式な定義の存在を発明者らは知らないが、一般的に自己組織化膜として認識されているものの解説文としては、例えばAbraham Ulmanによる総説“Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers”，Chemical Review, 96, 1533-1554 (1996)が優れている。

本総説を参考にすれば、自己組織化単分子膜とは、適当な分子が適当な基板表面に吸着・結合（自己組織化）した結果生じた単分子層のことと言える。自己組織化膜形成能のある材料としては、例えば、脂肪酸などの界面活性剤分子、アルキルトリクロロシラン類やアルキルアルコキシド類などの有機ケイ素分子、アルカンチオール類などの有機イオウ分子、アルキルフォスフェート類などの有機リン酸分子などが挙げられる。分子構造の一般的な共通性は、比較的長いアルキル鎖を有し、片方の分子末端に基板表面と相互作用する官能基が存在することである。アルキル鎖の部分は分子同士が2次元的にパッキングする際の分子間力の源である。もっとも、ここに示した例は最も単純な構造であり、分子のもう一方の末端にアミノ基やカルボキシル基などの官能基を有するもの、アルキレン鎖の部分がオキシエチレン鎖のもの、フルオロカーボン鎖のもの、これらが複合したタイプの鎖のものなど様々な分子から成る自己組織化単分子膜が報告されている。また、複数の分子種から成る複合タイプの自己組織化単分子膜もある。また、最近では、デンドリマーに代表されるような粒子状で複数の官能基（官能基が一つの場合もある）を有する高分子や直鎖状（分岐構造のある場合もある）の高分子が一層基板表面に形成されたもの（後者はポリマーブラシと総称される）も自己組織化単分子膜と考えられる場合もあるようである。本発明は、これらも自己組織化単分子膜に含める。

#### 【 0 0 5 5 】

##### ② ラングミュアーブロジェット膜

本態様に用いられるおけるラングミュアーブロジェット膜(Langmuir-Blodgett Film)は、電極層上または電荷注入輸送層上に形成されてしまえば形態上は上述した自己組織化単分子膜との大きな相違はない。ラングミュアーブロジェット膜の特徴はその形成方法とそれに起因する高度な2次元分子パッキング性（高配向性、高秩序性）にあると言える。すなわち、一般にラングミュアーブロジェット膜形成分子は気液界面上に先ず展開され、その展開膜がトラフによって凝縮されて高度にパッキングした凝縮膜に変化する。実際は、これを適当な基材に移しとって用いる。ここに概略を示した手法により単分子膜から任意の分子層の多層膜まで形成することが可能である。また、低分子のみならず、高分子、コロイド粒

子なども膜材料とすることができる。様々な材料を適用した最近の事例に関しては宮下徳治らの総説“ソフト系ナノデバイス創製のナノテクノロジーへの展望” 高分子 50巻 9月号 644-647 (2001)に詳しく述べられている。

### 【 0 0 5 6 】

#### ③ 交互吸着膜

交互吸着膜(Layer-by-Layer Self-Assembled Film)は、一般的には、最低2個の正または負の電荷を有する官能基を有する材料を逐次的に基材上に吸着・結合させて積層することにより形成される膜である。多数の官能基を有する材料の方が膜の強度や耐久性が増すなど利点が多いので、最近ではイオン性高分子(高分子電解質)を材料として用いることが多い。また、タンパク質や金属や酸化物などの表面電荷を有する粒子、いわゆる“コロイド粒子”も膜形成物質として多用される。さらに最近では、水素結合、配位結合、疎水性相互作用などのイオン結合よりも弱い相互作用を積極的に利用した膜も報告されている。比較的最近の交互吸着膜の事例については、静電的相互作用を駆動力にした材料系に少々偏っているがPaula T. Hammondによる総説“Recent Explorations in Electrostatic Multilayer Thin Film Assembly” Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 430-442 (2000)に詳しい。交互吸着膜は、最も単純なプロセスを例として説明すれば、正(負)電荷を有する材料の吸着－洗浄－負(正)電荷を有する材料の吸着－洗浄のサイクルを所定の回数繰り返すことにより形成される膜である。ラングミュア－ブロッジェット膜のように展開－凝縮－移し取りの操作は全く必要ない。また、これら製法の違いより明らかなように、交互吸着膜はラングミュア－ブロッジェット膜のような2次元的な高配向性・高秩序性は一般に有さない。しかし、交互吸着膜及びその作製法は、欠陥のない緻密な膜を容易に形成できること、微細な凹凸面やチューブ内面や球面などにも均一に成膜できることなど、従来の成膜法にない利点を数多く有している。

### 【 0 0 5 7 】

なお、このような材料により形成される分解除去層においては、後述する有機EL層が分解除去層上に形成される場合には、有機EL層内へ電荷が注入される必要があることから、電荷の注入輸送性を有する材料であることが好ましい。

## 【0058】

## (2) 電極層

本態様においては、上述した分解除去層は、電極層上に成膜される場合がある。この電極層を形成する材料としては、導電性を有する材料であれば特に限定はされない。このような材料としては、例えば、図1(e)に示すEL素子において図の下方から光を取り出す場合や、後述する分解除去層パターンニング工程において、エネルギーを図1(b)の下方から照射する場合には、透明性を有することが好ましいことから、 $\text{In-Zn-O}$  (IZO)、 $\text{In-Sn-O}$  (ITO)、 $\text{ZnO-Al}$ 、 $\text{Zn-Sn-O}$ 等であることが好ましい。一方、図1(e)に示すEL素子において、図の上方から光を取り出す場合には、特に透明性は要求されないことから、金属からなる電極を用いることも可能である。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、CrやAl合金、Ni合金、Cr合金等を挙げることができる。

## 【0059】

## (3) 電荷注入輸送層

次いで、電荷注入輸送層について説明する。

## 【0060】

本態様においては、上記電極層上に電荷注入輸送層が成膜されている場合には、当該電荷注入輸送層上に分解除去層を形成することも可能である。このように電荷注入輸送層上に分解除去層を設ける場合には、パターン状に形成された分解除去層を利用して、電荷注入輸送層上に有機EL層が形成されるが、この場合における有機EL層としては一般的には発光層となる。ここでいう電荷注入輸送層とは、後述する有機EL層に電極からの電荷を安定に輸送する機能を有するものであり、このような電荷注入輸送層を発光層および電極層の間に設けることにより、発光層への電荷の注入が安定化し、発光効率を高めることができるのである。

## 【0061】

このような電荷注入輸送層としては、正孔を有機EL層内へ安定に注入し輸送する正孔注入輸送層と、電子を有機EL層内へ安定に注入し輸送する電子注入輸

送層とがある。本態様においては、一般的に上述した電極層が陽極となる場合が多いので、このような電極層上に形成される電荷注入輸送層としては、正孔注入輸送層となる。

#### 【 0 0 6 2 】

以下、電荷注入輸送層として正孔注入輸送層および電子注入輸送層について説明する。

#### 【 0 0 6 3 】

##### ① 正孔注入輸送層

本態様における正孔注入輸送層としては、陽極から注入された正孔を発光層内へ輸送することが可能である層であれば特に限定されない。例えば、陽極から注入された正孔を安定に発光層内へ注入する機能を有する正孔注入層、および、陽極から注入された正孔を発光層内へ輸送する機能を有する正孔輸送層のいずれか一方からなる場合、またはそれらの組合せからなる場合や、これら両機能を有する層からなる場合であってもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

さらに、正孔注入輸送層の膜厚としては、その機能が十分に発揮される膜厚であれば特に限定されないが、1 0 n m ~ 3 0 0 n m の範囲内、その中でも 3 0 n m ~ 1 0 0 n m の範囲内であることが好ましい。

#### 【 0 0 6 5 】

このような正孔注入輸送層としては、陽極から注入された正孔を安定に発光層へ輸送する材料であれば特に限定はされない。具体的には、N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルベジジン (  $\alpha$  - N P D ) 、 4 , 4 , 4 - トリス ( 3 - メチルフェニルフェニルアミノ ) トリフェニルアミン ( M T D A T A ) 、 さらに高分子量の材料としては、ポリビニルカルバゾール ( P V C z ) 、 ポリ 3 , 4 エチレンジオキシチオフェン ( P E D O T ) 、 ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリアニリン等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

##### ② 電子注入輸送層

次いで、電子注入輸送層について説明する。本態様における電子注入輸送層と



しては、陰極からの注入された電子を安定に発光層内へ注入する機能を有する電子注入層、および、電子を発光層内へ輸送する機能を有する電子輸送層のいずれか一方からなる場合、またはそれらの組合せからなる場合や、これら両機能を有する単層からなる場合であってもよい。

#### 【0067】

まず、電子注入層について説明する。電子注入層を形成する材料としては、発光層への電子の注入を安定化させることが可能な材料であれば特に限定されない。このような材料としては、Ca、Ba等のアルカリ土類金属の単体、アルカリ金属化若しくはアルカリ土類金属の酸化物またはフッ化物を挙げることができる。その中でもアルカリ土類金属のフッ化物であることが好ましい。アルカリ土類金属のフッ化物は、融点が高く耐熱性を向上させることが可能であるからである。具体的には、 $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $LiF$ 等が挙げられる。また、 $Ca/LiF$ のようにこれらを積層して用いることも可能である。このような材料からなる電子注入層の膜厚としては、 $0.2\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。

#### 【0068】

さらに、陰極としてインジウム酸化物のような透明酸化物導電材料を用いた場合には、これらの仕事関数が $4.6\text{ eV}$ 以上であることから、 $4.0\text{ eV}$ 以下の仕事関数を有する材料を用いて電子注入層を形成することが好ましい。低駆動電圧下では仕事関数が $4.6\text{ eV}$ 以上のインジウム酸化物から形成された陰極から発光層へ直接電子を注入することは困難であるが、これらの層の間に $4.0\text{ eV}$ 以下の仕事関数を有する電子注入層を設けることにより、電子の注入が容易となるからである。具体的には、Ba、Ca、Li、Cs、Mg等が挙げられる。このような材料により電子注入層を形成した場合には、その膜厚は、 $0.2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、その中でも、 $0.2\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の範囲内とすることが好ましい。この場合は、陰極として透明酸化物導電材料を用いているため、この陰極側から光を取り出す際には、電子注入層にも透明性が要求されるからである。

#### 【0069】

なお、一般的に電子注入層と陰極とを厳密に区別することは難しいことから、

上述した電子注入層に用いられる材料を積層したものが、電子注入層としての機能も有する陰極として用いられる。このような場合、陰極の材料としては、A l、A g等を用いることができる。

#### 【0 0 7 0】

次いで、電子輸送層を形成する材料としては、陰極からまたは上記電子注入層から注入された電子を発光層内へ輸送することが可能な材料であれば特に限定されない。また、一般的に高分子有機E Lの場合には、発光層または電子注入層と陰極との間に低分子の電子輸送層を蒸着等の方法で設けることにより、ホールブロック効果から性能が向上する可能性がある。本発明においては、電子輸送層またはホールブロック効果を奏する層を形成する材料として、B C P（バソキュプロン）あるいはB p e h n（バソフェナントロリン）等の電子輸送性化合物を挙げることができる。

#### 【0 0 7 1】

また、電子注入層としての機能および電子輸送層としての機能の両機能を有する層とする場合には、電子輸送性の有機材料に、ドーパ材料としてアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を混合することにより、発光層へ電子を安定に注入し、輸送することができる。このような金属ドーパ材料としては、L i、C s、B a、S r等が挙げられる。この場合の電子輸送性有機材料と、金属ドーパ材料とのモル比率は1：1～1：3の範囲内、その中でも1：1～1：2の範囲内であることが好ましい。さらに、この場合の膜厚としては、5 n m～1 0 0 0 n mの範囲内、その中でも、1 0 n m～1 0 0 n mであることが好ましい。金属ドーパ材料を加えることにより電子移動度が大きくなり、かつ、透過率が金属単体に比べ高いためである。

#### 【0 0 7 2】

##### （4）基材

本態様においては、電極層および分解除去層の自己支持性の関係やE L素子の強度の関係から、E L素子を基材上に形成することが好ましい。

#### 【0 0 7 3】

なお、本態様でいう自己支持性を有するとは、他の支持材無しで有形な状態で

存在し得ることをいうこととする。

#### 【0 0 7 4】

このような基板としては、例えば、図 1 (e) に示す E L 素子において、下方から光を取り出す場合や、後述する分解除去層パターンニング工程の際に、エネルギーを図 1 (b) の下方から照射する場合には透明であることが好ましい。具体的には、石英、ガラス等を挙げることができる。また、図 1 (e) に示す E L 素子において、上方から光を取り出す場合には、特に透明性が要求されることはないため、上記材料の他にも、アルミニウム、その合金等の金属、プラスチック、織物、不織布等を挙げることができる。

#### 【0 0 7 5】

##### B. 分解除去層パターンニング工程

本態様における分解除去層パターンニング工程とは、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および上記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、上記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、上記分解除去層をパターン状に形成する工程である。

#### 【0 0 7 6】

以下、このような本工程に用いられる光触媒処理層基板等について説明する。

#### 【0 0 7 7】

なお、以下に説明する光触媒処理層基板は、本態様の他に、第 2、第 3 および第 4 実施態様においても用いられるものである。そこで、以下に説明する光触媒処理層基板については、本発明のすべての態様に対応させるため、分解除去層または濡れ性が変化する層を総称して特性変化層と記載する場合がある。

#### 【0 0 7 8】

##### (1) 光触媒処理層基板

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により特性が変化する特性変化層をパターンニングする際、特性変化層に光触媒の作用を及ぼすために、光触媒を含有する光触媒処理層が成膜されている光触媒処理層基板を用いる。このような光触媒処理層基板を特性変化層に所定の間隙を有して配置し、エネルギー



ーをパターン状に照射することにより特性変化層をパターンニングすることができるのである。

#### 【0 0 7 9】

このような光触媒処理層基板は、少なくとも光触媒処理層と基板とを有するものであり、通常は基板上に所定の方法で形成された薄膜状の光触媒処理層が形成されてなるものである。また、この光触媒処理層基板には、パターン状に形成された遮光部が形成されたものも用いることができる。

#### 【0 0 8 0】

##### ① 光触媒処理層

本発明に用いられる光触媒処理層は、光触媒処理層中の光触媒が、対象とする特性変化層の特性を変化させるような構成であれば、特に限定されるものではなく、光触媒とバインダとから構成されているものであってもよいし、光触媒単体で成膜されたものであってもよい。また、その表面の濡れ性は特に親液性であっても撥液性であってもよい。

#### 【0 0 8 1】

本発明において用いられる光触媒処理層は、例えば上記図 1 (a) 等を示すように、基板 1 上に全面に形成されたものであってもよいが、例えば図 5 に示すように、基板 1 上に光触媒処理層 2 がパターン状に形成されたものであってもよい。

#### 【0 0 8 2】

このように光触媒処理層をパターン状に形成することにより、光触媒処理層を特性変化層と所定の間隙をおいて配置させてエネルギーを照射する際に、フォトマスク等を用いるパターン照射をする必要がなく、全面に照射することにより、特性変化層の特性を変化させることができるのである。

#### 【0 0 8 3】

この光触媒処理層のパターニング方法は、特に限定されるものではないが、例えばフォトリソグラフィ法等により行うことが可能である。

#### 【0 0 8 4】

また、実際に光触媒処理層に面する特性変化層上のみの特性が変化するもので

あるので、エネルギーの照射方向は上記光触媒処理層と特性変化層とが面する部分にエネルギーが照射されるものであれば、いかなる方向から照射されてもよく、さらには、照射されるエネルギーも特に平行光等の平行なものに限定されないという利点を有するものとなる。

#### 【 0 0 8 5 】

このように光触媒処理層における、後述するような二酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。本発明においては、このキャリアが光触媒処理層近傍に配置される特性変化層中の化合物に作用を及ぼすものであると思われる。

#### 【 0 0 8 6 】

本発明で使用する光触媒としては、光半導体として知られる例えば二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、および酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を挙げることができ、これらから選択して1種または2種以上を混合して用いることができる。

#### 【 0 0 8 7 】

本発明においては、特に二酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の二酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が380 nm以下にある。

#### 【 0 0 8 8 】

このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製STS-02（平均粒径7 nm）、石原産業（株）製ST-K01）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学（株）製TA-15（平均粒径12 nm））等を挙げることができる。

#### 【 0 0 8 9 】

光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径が 5 0 n m 以下が好ましく、2 0 n m 以下の光触媒を使用するのが特に好ましい。

#### 【 0 0 9 0 】

本発明における光触媒処理層は、上述したように光触媒単独で形成されたものであってもよく、またバインダと混合して形成されたものであってもよい。

#### 【 0 0 9 1 】

光触媒のみからなる光触媒処理層の場合は、特性変化層上の特性の変化に対する効率が向上し、処理時間の短縮化等のコスト面で有利である。一方、光触媒とバインダとからなる光触媒処理層の場合は、光触媒処理層の形成が容易であるという利点を有する。

#### 【 0 0 9 2 】

光触媒のみからなる光触媒処理層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、C V D 法、真空蒸着法等の真空成膜法を用いる方法を挙げることができる。真空成膜法により光触媒処理層を形成することにより、均一な膜でかつ光触媒のみを含有する光触媒処理層とすることが可能であり、これにより特性変化層上の特性を均一に変化させることが可能であり、かつ光触媒のみからなることから、バインダを用いる場合と比較して効率的に特性変化層上の特性を変化させることが可能となる。

#### 【 0 0 9 3 】

また、光触媒のみからなる光触媒処理層の形成方法としては、例えば光触媒が二酸化チタンの場合は、基板上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。ここで用いられる無定形チタニアとしては、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ $n$ -プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。次いで、4 0 0 ℃～5 0 0 ℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変性し、6 0 0 ℃～7 0 0 ℃の焼成によってルチル型チタニアに変性することができ

る。

#### 【0 0 9 4】

また、バインダを用いる場合は、バインダの主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えばオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

#### 【0 0 9 5】

このようにオルガノポリシロキサンをバインダとして用いた場合は、上記光触媒処理層は、光触媒とバインダであるオルガノポリシロキサンとを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基板上に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。バインダとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒処理層を形成することができる。

#### 【0 0 9 6】

また、バインダとして無定形シリカ前駆体を用いることができる。この無定形シリカ前駆体は、一般式  $\text{SiX}_4$  で表され、X はハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量 3 0 0 0 以下のポリシロキサンが好ましい。

#### 【0 0 9 7】

具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基板上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒処理層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を 1 0 0 ℃ 以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらの結着剤は、単独あるいは 2 種以上を混合して用いることができる。

## 【0 0 9 8】

バインダを用いた場合の光触媒処理層中の光触媒の含有量は、5～60重量%、好ましくは20～40重量%の範囲で設定することができる。また、光触媒処理層の厚みは、0.05～10 $\mu$ mの範囲内が好ましい。

## 【0 0 9 9】

また、光触媒処理層には上記の光触媒、バインダの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ（株）製N I K K O L B L、B C、B O、B Bの各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製Z O N Y L F S N、F S O、旭硝子（株）製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業（株）製メガファックF-141、144、ネオス（株）製フタージェントF-200、F251、ダイキン工業（株）製ユニダインD S-401、402、スリーエム（株）製フロラードF C-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることかでき、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

## 【0 1 0 0】

さらに、光触媒処理層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を含有させることができる。

## 【0 1 0 1】

## ② 基板

本発明においては、光触媒処理層基板は、少なくとも基板とこの基板上に形成された光触媒処理層とを有するものである。

## 【0 1 0 2】

この際、用いられる基板を構成する材料は、後述するエネルギーの照射方向や

、得られる E L 素子の光の取り出し方向により透明性が適宜選択される。

#### 【0 1 0 3】

すなわち、例えば図 1 (e) に示す E L 素子が、上方から光を取り出す E L 素子であり、かつ図 1 (e) に示す E L 素子の下側が不透明である場合には、エネルギー照射方向は必然的に光触媒処理層基板側からとなり、図 1 (b) に示すように、フォトマスク 7 を光触媒処理層基板 3 側に配置して、エネルギー照射をする必要がある。また、後述するように光触媒処理層基板に遮光部を予め所定のパターンで形成しておき、この遮光部を用いてパターンを形成する場合においても、光触媒処理層基板側からエネルギーを照射する必要がある。このような場合、基板は透明性を有するものであることが必要となる。

#### 【0 1 0 4】

一方、図 1 (e) に示す E L 素子が、下方から光を取り出す方式であり、図 1 (e) に示す E L 素子の下側が透明である場合には、基材 4 側にフォトマスクを配置してエネルギーを照射することが可能であることから、このような場合、基板には透明性が要求されない。

#### 【0 1 0 5】

また本発明に用いられる基板は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であってもよい。

#### 【0 1 0 6】

このように、本発明における光触媒処理層基板に用いられる基板は特にその材料を限定されるものではないが、本発明においては、この光触媒処理層基板は、繰り返し用いられるものであることから、所定の強度を有し、かつその表面が光触媒処理層との密着性が良好である材料が好適に用いられる。

#### 【0 1 0 7】

具体的には、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等を挙げることができる。

#### 【0 1 0 8】

なお、基板表面と光触媒処理層との密着性を向上させるために、基板上にアン



カー層を形成するようにしてもよい。このようなアンカー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

#### 【0 1 0 9】

##### ③ 遮光部

本発明に用いられる光触媒処理層基板には、パターン状に形成された遮光部が形成されたものを用いても良い。このように遮光部を有する光触媒処理層基板を用いることにより、エネルギー照射に際して、フォトマスクを用いたり、レーザー光による描画照射を行う必要がない。したがって、光触媒処理層基板とフォトマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

#### 【0 1 1 0】

このような遮光部を有する光触媒処理層基板は、遮光部の形成位置により、下記の二つの実施態様とすることができる。

#### 【0 1 1 1】

一つが、例えば図 6 に示すように、基板 1 上に遮光部 1 1 を形成し、この遮光部 1 1 上に光触媒処理層 2 を形成して、光触媒処理層基板 3 とする実施態様である。もう一つは、例えば図 7 に示すように、基板 1 上に光触媒処理層 2 を形成し、その上に遮光部 1 1 を形成して光触媒処理層基板 3 とする実施態様である。

#### 【0 1 1 2】

いずれの実施態様においても、フォトマスクを用いる場合と比較すると、遮光部が、上記光触媒処理層と特性変化層とが間隙をもって位置する部分の近傍に配置されることになるので、基板内等におけるエネルギーの散乱の影響を少なくすることができることから、エネルギーのパターン照射を極めて正確に行うことが可能となる。

#### 【0 1 1 3】

さらに、上記光触媒処理層上に遮光部を形成する実施態様においては、光触媒処理層と特性変化層とを所定の間隙において配置する際に、この遮光部の膜厚をこの間隙の幅と一致させておくことにより、上記遮光部を上記間隙を一定のもの

とするためのスペーサとしても用いることができるという利点を有する。

#### 【0 1 1 4】

すなわち、所定の間隙において上記光触媒処理層と特性変化層とを接触させた状態で配置する際に、上記遮光部と特性変化層とを密着させた状態で配置することにより、上記所定の間隙を正確とすることが可能となり、そしてこの状態で光触媒処理層基板からエネルギーを照射することにより、特性変化層上にパターンを精度良く形成することが可能となるのである。

#### 【0 1 1 5】

このような遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

#### 【0 1 1 6】

例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み 1 0 0 0 ～ 2 0 0 0 Å 程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターニングすることにより形成されてもよい。このパターニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターニング方法を用いることができる。

#### 【0 1 1 7】

また、樹脂バイнда中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バイндаとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を 1 種または 2 種以上混合したものや、感光性樹脂、さらには O/W エマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0. 5 ～ 1 0  $\mu$  m の範囲内で設定することができる。このよう樹脂製遮光部のパターニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

#### 【0 1 1 8】

なお、上記説明においては、遮光部の形成位置として、基板と光触媒処理層と



の間、および光触媒処理層表面の二つの場合について説明したが、その他、基板の光触媒処理層が形成されていない側の表面に遮光部を形成する態様も採ることが可能である。この態様においては、例えばフォトマスクをこの表面に着脱可能な程度に密着させる場合等が考えられ、パターン形成体を小ロットで変更するような場合に好適に用いることができる。

#### 【 0 1 1 9 】

##### ④ プライマー層

本発明において、上述したように基板上に遮光部をパターン状に形成して、その上に光触媒処理層を形成して光触媒処理層基板とする場合においては、上記遮光部と光触媒処理層との間にプライマー層を形成することが好ましい。

#### 【 0 1 2 0 】

このプライマー層の作用・機能は必ずしも明確なものではないが、遮光部と光触媒処理層との間にプライマー層を形成することにより、プライマー層は光触媒の作用による特性変化層の特性変化を阻害する要因となる遮光部および遮光部間に存在する開口部からの不純物、特に、遮光部をパターンニングする際に生じる残渣や、金属、金属イオン等の不純物の拡散を防止する機能を示すものと考えられる。したがって、プライマー層を形成することにより、高感度で特性変化の処理が進行し、その結果、高解像度のパターンを得ることが可能となるのである。

#### 【 0 1 2 1 】

なお、本発明においてプライマー層は、遮光部のみならず遮光部間に形成された開口部に存在する不純物が光触媒の作用に影響することを防止するものである。ので、プライマー層は開口部を含めた遮光部全面にわたって形成されていることが好ましい。

#### 【 0 1 2 2 】

図 8 はこのようなプライマー層を形成した光触媒処理層基板の一例を示すものである。遮光部 1 1 が形成された基板 1 の遮光部 1 1 が形成されている側の表面にプライマー層 1 0 が形成されており、このプライマー層 1 0 の表面に光触媒処理層 2 が形成されている。

#### 【 0 1 2 3 】

上記基板上に遮光部がパターン状に形成された構成は、一般的なフォトマスクの構成である。したがって、このプライマー層は、光触媒処理層がプライマー層を介してフォトマスク上に形成されたものであるといえる。

#### 【0 1 2 4】

本発明におけるプライマー層は、光触媒処理層とフォトマスクとが物理的に接触しないように配置された構造であれば特に限定されるものではない。すなわち、フォトマスクの遮光部と光触媒処理層とが接触しないようにプライマー層が形成されていればよいのである。

#### 【0 1 2 5】

このプライマー層を構成する材料としては、特に限定されるものではないが、光触媒の作用により分解されにくい無機材料が好ましい。具体的には無定形シリカを挙げることができる。このような無定形シリカを用いる場合には、この無定形シリカの前駆体は、一般式  $\text{SiX}_4$  で示され、X はハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物であり、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量 3 0 0 0 以下のポリシロキサンが好ましい。

#### 【0 1 2 6】

また、プライマー層の膜厚は、0. 0 0 1  $\mu\text{m}$  から 1  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、特に 0. 0 0 1  $\mu\text{m}$  から 0. 1  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

#### 【0 1 2 7】

(2) 光触媒処理層および特性変化層（分解除去層または濡れ性が変化する層）の配置

本態様においては、上記光触媒処理層基板の光触媒処理層と特性変化層とを 2 0 0  $\mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、特性変化層に特性の変化によるパターンを形成する。例えば、特性変化層が上述した分解除去層である場合には、分解除去層の有無によるパターンに形成され、後述する濡れ性が変化する層においては、濡れ性の違いによるパターンが形成される。なお、2 0 0  $\mu\text{m}$  以下の間隙とは、光触媒処理層および特性

変化層が接触している状態も含むものとする。

【 0 1 2 8 】

このように光触媒処理層と特性変化層表面を所定の間隔で離して配置することにより、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種が脱着しやすくなる。すなわち、上記範囲より間隔を離して配置した場合は、生じた活性酸素種が特性変化層に届き難くなり、特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくないのである。逆に、光触媒処理層および特性変化層との間隔を狭くしすぎると、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種の脱着がしにくくなり、結果的に特性の変化速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくない。

【 0 1 2 9 】

本発明において上記間隙は、パターン精度が極めて良好であり、光触媒の感度も高く、従って特性変化の効率が良好である点を考慮すると特に  $0.2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の範囲内、好ましくは  $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$  の範囲内とすることが好ましい。

【 0 1 3 0 】

一方、例えば  $300\text{mm} \times 300\text{mm}$  といった大面積の EL 素子を製造する場合には、上述したような微細な間隙を光触媒処理層基板と特性変化層との間に設けることは極めて困難である。したがって、比較的大面積の EL 素子を製造する場合は、上記間隙は、 $10 \sim 100\ \mu\text{m}$  の範囲内、特に  $50 \sim 75\ \mu\text{m}$  の範囲内とすることが好ましい。間隙をこのような範囲内とすることにより、パターンがぼやける等のパターン精度の低下の問題や、光触媒の感度が悪化して特性変化の効率が悪化する等の問題が生じることないからである。

【 0 1 3 1 】

このように比較的大面積の EL 素子をエネルギー照射する際には、エネルギー照射装置内の光触媒処理層基板と特性変化層との位置決め装置における間隙の設定を、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$  の範囲内、特に  $25\ \mu\text{m} \sim 75\ \mu\text{m}$  の範囲内に設定することが好ましい。設定値をこのような範囲内とすることにより、パターン精度の大幅な低下や光触媒の感度の大幅な悪化を招くことなく、かつ光触媒処理層基板と特性変化層とが接触することなく配置することが可能となるからである。

**【 0 1 3 2 】**

本発明においては、このような間隙をおいた配置状態は、少なくともエネルギー照射の間だけ維持されればよい。

**【 0 1 3 3 】**

このような極めて狭い間隙を均一に形成して光触媒処理層と特性変化層とを配置する方法としては、例えばスペーサを用いる方法を挙げることができる。そして、このようにスペーサを用いることにより、均一な間隙を形成することができると共に、このスペーサが接触する部分は、光触媒の作用が特性変化層表面に及ばないことから、このスペーサを上述したパターンと同様のパターンを有するものとすることにより、特性変化層上に所定のパターンを形成することが可能となる。

**【 0 1 3 4 】**

本発明においては、このようなスペーサを一つの部材として形成してもよいが、工程の簡略化等のため、上記「光触媒処理層基板」の欄で説明したように、光触媒処理層基板の光触媒処理層表面に形成することが好ましい。なお、上記「光触媒処理層基板」の項目においては、遮光部として説明したが、本態様においては、このようなスペーサは特性変化層表面に光触媒の作用が及ばないように表面を保護する作用を有すればよいものであることから、特に照射されるエネルギーを遮蔽する機能を有さない材料で形成されたものであってもよい。

**【 0 1 3 5 】****(3) エネルギー照射**

次にエネルギー照射について説明する。上述したような接触状態を維持した状態で、光触媒処理層および特性変化層が面している部分へのエネルギー照射が行われる。

**【 0 1 3 6 】**

通常このようなエネルギー照射に用いる光の波長は、4 0 0 n m以下の範囲、好ましくは3 8 0 n m以下の範囲から設定される。これは、上述したように光触媒処理層に用いられる好ましい光触媒が二酸化チタンであり、この二酸化チタンにより光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好まし

いからである。

【 0 1 3 7 】

このようなエネルギー照射に用いることができる光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

【 0 1 3 8 】

上述したような光源を用い、フォトマスクを介したパターン照射により行う方法の他、エキシマ、Y A G 等のレーザを用いてパターン状に描画照射する方法を用いることも可能である。

【 0 1 3 9 】

また、エネルギー照射に際してのエネルギーの照射量は、特性変化層表面が光触媒処理層中の光触媒の作用により特性変化層表面の特性の変化が行われるのに必要な照射量とする。

【 0 1 4 0 】

この際、光触媒処理層を加熱しながらエネルギー照射することにより、感度を上昇させることが可能となり、効率的な特性の変化を行うことができる点で好ましい。具体的には 3 0 ℃ ～ 8 0 ℃ の範囲内で加熱することが好ましい。

【 0 1 4 1 】

本発明におけるエネルギー照射方向は、光触媒処理層基板に遮光部が形成されているか否か等のパターンの形成方法や、光触媒処理層基板もしくは E L 素子の光の取り出し方向等により決定される。

【 0 1 4 2 】

すなわち、光触媒処理層基板に遮光部が形成されている場合は、光触媒処理層基板側からエネルギー照射が行なわれる必要があり、かつこの場合は光触媒処理層基板が透明である必要がある。なお、この場合、光触媒処理層上に遮光部が形成され、かつこの光触媒処理層側の遮光部を上述したようなスペーサとしての機能を有するように用いた場合においては、エネルギー照射方向は光触媒処理層基板側からでも E L 素子側からであってもよい。

【 0 1 4 3 】

また、光触媒処理層がパターン状に形成されている場合におけるエネルギー照射方向は、上述したように、光触媒処理層と特性変化層とが接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

#### 【 0 1 4 4 】

同様に、上述したスペーサを用いる場合も、接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

#### 【 0 1 4 5 】

フォトマスクを用いる場合は、フォトマスクが配置された側からエネルギーが照射される。この場合は、フォトマスクが配置された側が透明である必要がある。

#### 【 0 1 4 6 】

上述したようなエネルギー照射が終了すると、光触媒処理層基板が特性変化層と面している位置から離され、例えば、これにより図 1 (c) に示すようにパターン状に形成された分解除去層を得ることができる。

#### 【 0 1 4 7 】

本態様においては、分解除去層を用いて有機 E L 層のパターニングを行うが、本工程において、この分解除去層は、エネルギーが照射された領域が、光触媒の作用により分解除去され、分解除去層の有無によるパターンに形成される。

#### 【 0 1 4 8 】

##### C. 取り外し工程

本態様においては、エネルギー照射が行われた後、光触媒処理層基板が取り外されることにより分解除去層の有無によるパターン、すなわち分解除去層が残存する領域および分解除去された領域のパターンに形成された分解除去層を得ることができる。

#### 【 0 1 4 9 】

##### D. 有機 E L 層形成工程

次に、有機 E L 層形成工程について説明する。本態様における有機 E L 層形成工程は、上述したように分解除去層と、分解除去層が分解除去され露出している電極層または電荷注入輸送層との濡れ性の差を利用してパターン状に有機 E L 層



を形成する工程である。

#### 【 0 1 5 0 】

以下、本工程においてパターン状に形成される有機 E L 層について説明する。通常、有機 E L 層としては、発光層、バッファ層、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等を挙げることができる。このような本態様における有機 E L 層としては、発光層を含むことが必須である。

#### 【 0 1 5 1 】

本態様においては、このような有機 E L 層として、例えば、上述した電極層が陽極であり、当該電極層上にパターン状に分解除去層が形成されている場合には、このような分解除去層のパターンを利用して正孔注入層または正孔輸送層をパターンニングし、その後、発光層を他の方法によりパターンニングしてもよいが、一般的には、発光層が分解除去層のパターンに沿って形成される。さらに、電極層上に電荷注入輸送層が成膜されており、当該電荷注入輸送層上に分解除去層がパターン状に形成されている場合には、この分解除去層のパターンを利用して発光層を形成する。

#### 【 0 1 5 2 】

また、本態様における有機 E L 層を形成する方法としては、分解除去層と、電極層または電荷注入輸送層との、濡れ性の差を利用してパターン状に形成することが可能な方法であれば特に限定されない。具体的には、スピコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等の有機 E L 層を形成する材料を塗工液として全面に塗布する方法や、ディスペンサーやインクジェットを用いる吐出法等が挙げられる。その中でも吐出法であることが好ましく、特にインクジェット法であることが好ましい。分解除去層と、電極層または電荷注入輸送層との濡れ性の違いによるパターンを利用して高精細なパターンを形成することができるからである。

#### 【 0 1 5 3 】

このような塗布法により有機 E L 層を形成する場合に用いる有機 E L 層形成用塗工液としては、有機 E L 層の必須の構成である発光層を形成する場合に用いる

発光層形成用塗工液を挙げることができる。また、フルカラーの E L 素子を製造する場合には、複数種類の発光層形成用塗工液が用いられる。以下、有機 E L 層に必須の構成である発光層を形成する際に用いる発光層形成用塗工液を構成する各材料について説明する。

#### 【 0 1 5 4 】

##### ( 1 ) 発光材料

本発明に用いられる発光材料としては、蛍光を発する材料を含み発光するものであれば特に限定されず、発光機能と正孔輸送機能や電子輸送機能をかねていることができる。

#### 【 0 1 5 5 】

このような発光材料としては、色素系材料、金属錯体系材料、および高分子系材料を挙げることができる。

#### 【 0 1 5 6 】

##### ① 色素系材料

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

#### 【 0 1 5 7 】

##### ② 金属錯体系材料

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等、中心金属に、A l 、Z n 、B e 等または、T b 、E u 、D y 等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

#### 【 0 1 5 8 】

### ③ 高分子系材料

高分子系の材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

#### 【0159】

本発明においては、発光層形成用塗工液を分解除去層および電極層の濡れ性の差を利用して発光層を精度よく形成することができるという利点を活かすという観点から、発光材料として上記高分子系材料を用いたものがより好ましい。

#### 【0160】

##### (2) 溶媒

上述した発光材料を溶解もしくは分散させ、発光層形成用塗工液とする溶媒としては、上述した発光材料を溶解もしくは分散し、かつ所定の粘度および固形分濃度とすることができる溶媒であれば特に限定されるものではない。

#### 【0161】

具体的には、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン等を挙げることができる。

#### 【0162】

##### (3) 添加剤

本発明に用いられる発光層形成用塗工液には、上述したような発光材料および溶媒に加えて種々の添加剤を添加することが可能である。例えば、発光層中の発光効率の向上、発光波長を変化させる等の目的でドーピング材料が添加される場合がある。このドーピング材料としては例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィレン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン等を挙げることができる。また、インクジェット法により発光層を形成する場合には、吐出性を向上させる目的で、界面活性剤等を添加する場合もある。

## 【0 1 6 3】

## E. その他

本態様においては、上述した有機 E L 層形成工程の後、さらに、パターン状に形成された有機 E L 層上に第 2 電極層を設ける等の工程を行うことにより、E L 素子を製造することができる。

## 【0 1 6 4】

このような工程において、例えば、図 1 (e) に示す E L 素子の上方から光を取り出す場合には、上述した透明電極の材料を用いて第 2 電極層を形成することができる。逆に、図 1 (e) に示す E L 素子において、下方から光を取り出す場合には、特に、第 2 電極層に透明性は要求されなく、金属からなる第 2 電極層とすることも可能である。

## 【0 1 6 5】

その他にも、発光層等の有機 E L 層を酸素および水蒸気の影響から保護するバリア層や、素子内への光の閉じこもりを防止する低屈折率層を第 2 電極層上に設けてもよい。

## 【0 1 6 6】

## (I. I) 第 2 実施態様

次に第 2 実施態様について説明する。

## 【0 1 6 7】

第 2 実施態様は、第 1 実施態様と同様に分解除去層を用いて有機 E L 層をパターンニングする態様である。ただし、本態様に用いる分解除去層は、電荷遮蔽性を有している点で第 1 実施態様とは異なる。

## 【0 1 6 8】

なお、ここでいう「電荷遮蔽性」とは、電荷の注入輸送性を有していないことを意味する。従って、このような性質を有する分解除去層上に位置する有機 E L 層には、電荷が輸送されないため、有機 E L 層をパターン状に形成しなくとも、パターン状に有機 E L 層を形成した状態と同様の効果を有することとなる。

## 【0 1 6 9】

このような本態様における E L 素子の製造方法は、電極層を準備し、前記電極

層上または前記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、電荷遮蔽性を有する材料から形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を形成する分解除去層形成工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、前記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記分解除去層をパターン状に形成する分解除去層パターニング工程と、前記光触媒処理層を前記分解除去層から取り外す取り外し工程と、前記分解除去層の表面およびこの分解除去層が分解除去され露出している前記電極層または前記電荷注入輸送層を覆うように、有機EL層を形成する有機EL層形成工程とを少なくとも有することを特徴とするものである。

#### 【0170】

このように、本態様においては、電荷遮蔽性を有する分解除去層を用いているので、分解除去層をパターン状に形成した後、全面に有機EL層を形成すればよい。これは有機EL層をパターン状に形成しなくても、電荷遮蔽性を有する分解除去層の性質から、分解除去層上に位置する有機EL層には電荷が注入されないため、必然的に機能する領域と、機能しない領域とに分けられるのである。従って、有機EL層を特にパターン状に形成しなくとも、パターン状に形成された場合と同様の効果が得られることから、有機EL層の成膜に要する手間を簡略化することができるのである。

#### 【0171】

また、光触媒を含有する光触媒処理層は、分解除去層のパターニングが終了した後は、取り外されることから、EL素子自体に光触媒が含有されることがない。すなわち、光触媒の半永久的な作用によるEL素子に対する影響を防止することができ、素子の長寿命化の実現に有効な手段である。

#### 【0172】

このような本態様のEL素子の製造方法について、図面を用いて説明する。

#### 【0173】

図2は、本態様のEL素子の製造方法の一例を示すものである。この製造方法

においては、まず透明基板 1 とこの透明基板 1 上に形成された光触媒処理層 2 とからなる光触媒処理層基板 3 を準備し、さらに、光触媒処理層基板 3 とは別に、基材 4 を準備し、この基材 4 上に第 1 電極層 5 を形成し、次いで、この第 1 電極層 5 上に分解除去層 6 を形成する（図 2（a）参照）。

#### 【0 1 7 4】

次に、この光触媒処理層基板 3 の光触媒処理層 2 と、分解除去層 6 とが向かいあうように配置し、フォトマスク 8 を介して、紫外線を照射する（図 2（b）参照）。

#### 【0 1 7 5】

上記紫外線の照射により、光触媒処理層 2 に含有される光触媒の作用から、紫外線照射領域の分解除去層 6 が分解除去される。次いで、光触媒処理層基板 3 を分解除去層 6 から取り外す（離す）ことにより、紫外線照射領域の分解除去層 6 が分解除去され、パターン状に形成された分解除去層 6 を得る（図 2（c）参照）。

#### 【0 1 7 6】

さらに、パターン状に形成された分解除去層 6 が形成された第 1 電極層 5 上に有機 EL 層 9 を形成する（図 2（d）参照）。

#### 【0 1 7 7】

次いで、有機 EL 層 9 上に第 2 電極層 1 3 を形成する（図 2（e）参照）。これにより、例えば、第 2 電極層 1 3 を透明電極とした場合には、図の上方から光を取り出す EL 素子を得ることができる。

#### 【0 1 7 8】

このように本態様における分解除去層は、電荷遮蔽性を有することから、全面に有機 EL 層を形成しても、パターン状に形成した場合と同様の効果を得ることができる。

#### 【0 1 7 9】

このような本態様の EL 素子の製造方法においては、第 1 実施態様の各工程と同様であるため、各工程についての説明は省略するが、第 1 実施態様と異なる点である、本態様における分解除去層について主に説明する。



## 【0 1 8 0】

## (1) 分解除去層

本態様における分解除去層は、第 1 実施態様と同様に光触媒処理層を介してエネルギー照射することにより、分解除去され、パターン状に形成されるものである。さらに、本態様における分解除去層が保持する電荷遮蔽性を利用することにより、有機 E L 層を分解除去層のパターンに沿って形成しなくとも、パターン状に形成した場合と同様の効果を得ることができる。従って、このような分解除去層に用いる材料としては、上述した分解除去層の特性、すなわちエネルギーを照射する際に、分解除去層と所定の間隙を有して配置される光触媒処理層中に含有される光触媒の作用により分解除去される材料であり、かつ好ましくは、電荷遮蔽性を有する材料である。具体的には、C-C 結合を有する脂肪族または芳香族の有機物を挙げることができる。その中でも、光触媒の作用により C O<sub>2</sub> として除去されるものが好ましい。

## 【0 1 8 1】

このような分解除去層において、その膜厚としては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により容易に分解除去することが可能であり、電荷の注入輸送性に対する遮蔽効果が損なわれない程度の膜厚であれば特に限定されない。具体的には、0. 0 0 1  $\mu$  m ~ 1  $\mu$  m であることが好ましく、特に好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 1  $\mu$  m の範囲内である。

## 【0 1 8 2】

## (2) 有機 E L 層

本態様における有機 E L 層について説明する。本態様においては、上述したように分解除去層が電荷遮蔽性を有していることから、有機 E L 層を全面に形成することが可能となる。すなわち、分解除去層上に位置する有機 E L 層には、分解除去層の電荷遮蔽性による作用から、電荷が注入されることがないため、全面に有機 E L 層を形成しても、パターン状に形成された場合と同様の効果を有するからである。

## 【0 1 8 3】

このような有機 E L 層を形成する方法としては、特にパターン状に形成する必

要がないことから、膜状に形成することが可能な方法であれば特に限定されない。例えば、蒸着法や印刷法により全面に形成する方法や、有機 E L 層を形成する材料を塗工液として塗布する方法、例えば、スピンドコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布方法を挙げることができる。

#### 【0 1 8 4】

その他有機 E L 層に関することは、上述した「第 1 実施態様の D. 有機 E L 層形成工程」の中で記載したことと同様であるのでここでの説明は省略する。

#### 【0 1 8 5】

##### (I I I) 第 3 実施態様

次に、第 3 実施態様について説明する。

#### 【0 1 8 6】

本態様は、上述した第 1 および第 2 実施態様と異なり、濡れ性が変化する層を用いて、濡れ性の違いによるパターンを利用して有機 E L 層をパターンニングする態様である。具体的に濡れ性が変化する層として電極層を用いる。

#### 【0 1 8 7】

このような本態様における E L 素子の製造方法は、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および電極層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する電極層パターンニング工程と、前記光触媒処理層を前記電極層から取り外す取り外し工程と、前記電極層の液体との濡れ性が向上した領域上に有機 E L 層を形成する有機 E L 層形成工程とを有することを特徴とするものである。

#### 【0 1 8 8】

このように本態様における E L 素子の製造方法においては、第 1 および第 2 実施態様と同様に光触媒処理層を介して、電極層にエネルギーを照射することにより、電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する。さらに、そのような濡れ性の違いによるパターンが形成された電極層を利用して、電極層上に有機 E

L層をパターン状に形成するのである。従って、電極層にエネルギー照射により濡れ性の違いによるパターンを形成した後は、現像・洗浄といった後処理を施さずに有機EL層をパターン状に形成するため、製造効率を向上させることができる。

#### 【0189】

このような本態様のEL素子の製造方法について、図面を用いて説明する。

#### 【0190】

図3は、本態様のEL素子の製造方法の一例を示すものである。この製造方法においては、まず透明基板1とこの透明基板1上に形成された光触媒処理層2とからなる光触媒処理層基板3を準備し、さらに光触媒処理層基板3とは別に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により濡れ性が変化する第1電極層5が形成された基材4を準備する（図3（a）参照）。

#### 【0191】

次に、この光触媒処理層基板3の光触媒処理層2と、第1電極層5とが向かい合うように配置し、フォトマスク8を介して、紫外線を照射する（図3（b）参照）。

#### 【0192】

上記紫外線の照射により、光触媒処理層2に含有される光触媒の作用から、紫外線照射領域の第1電極層5表面の濡れ性が液体との接触角が低下する方向に変化する。この濡れ性が液体との接触角が低下する方向に変化した領域を親液性領域とする。次いで、光触媒処理層基板3を第1電極層5から取り外す（離す）ことにより、親液性領域5'が表面に形成された第1電極層5を得る（図3（c）参照）。

#### 【0193】

第1電極層5上に有機EL層形成用塗工液を塗布し、上記紫外線照射により液体との接触角が低下する方向に濡れ性が変化した親液性領域5'上に有機EL層9を形成する。

#### 【0194】

さらに、有機EL層9上に第2電極層13を形成する（図3（e）参照）。こ

れにより、例えば、第 2 電極層 1 3 を透明電極とした場合には、図の上方から光を取り出す E L 素子とすることができる。

#### 【 0 1 9 5 】

このような本発明の E L 素子の製造方法について、各工程ごとに詳細に説明する。

#### 【 0 1 9 6 】

##### A. 電極層パターンニング工程

本態様における電極層パターンニング工程とは、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および電極層を  $200\mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電極層表面に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程である。

#### 【 0 1 9 7 】

本工程において用いる光触媒処理層基板は、上述した第 1 実施態様において記載したことと同様であるためここでの説明は省略する。

#### 【 0 1 9 8 】

ここで、本態様における電極層を形成する材料としては、導電性を有し、かつエネルギー照射に伴う光触媒の作用により濡れ性が変化する材料であれば特に限定されない。具体的には、I T O、I Z O、S n O<sub>2</sub>、Z n O、A l、C r 等を挙げることができる。これらの材料は、表面に付着している有機物や表面に形成されている酸化物等の影響により濡れ性が低下していることが多いが、光触媒処理層を介してエネルギーを照射することにより、表面が改質等され濡れ性を向上させることができるのである。

#### 【 0 1 9 9 】

このような電極層においては、光触媒処理層を介してエネルギーを照射すると、光触媒の作用により液体との接触角が低下する方向に濡れ性を変化させることができるのである。従って、本工程により液体との接触角が低下する方向に濡れ性が変化した親液性領域と、一方、エネルギー未照射領域であり、濡れ性に変化がない撥液性領域とがパターン状に形成されるのである。

## 【 0 2 0 0 】

## B. 取り外し工程

次に、本態様における取り外し工程について説明する。本工程は、エネルギー照射が行われた後、光触媒処理層基板が電極層から取り外される工程である。

## 【 0 2 0 1 】

このような本工程については、上述した第 1 実施態様の「C. 取り外し工程」と同様なのでここでの説明は省略する。

## 【 0 2 0 2 】

## C. 有機 E L 層形成工程

本態様における有機 E L 層形成工程は、上記工程により親液性領域および撥液性領域の濡れ性の違いによるパターンが形成された電極層上に有機 E L 層形成用塗工液を塗布し、親液性領域上に有機 E L 層をパターン状に形成する工程である。

## 【 0 2 0 3 】

なお、本工程に関することも、上述した第 1 実施態様の「D. 有機 E L 層形成工程」に記載したことと同様なのでここでの説明は省略する。

## 【 0 2 0 4 】

また、本態様における E L 素子の製造方法においては、E L 素子を構成する各々の層が自己支持性に乏しい場合には、基材上に E L 素子を形成することにより強度を保持させることが可能である。このような基材に関することも、上述した第 1 実施態様の中に記載したことと同様であるのでここでの記載は省略する。

## 【 0 2 0 5 】

## ( I V ) 第 4 実施態様

次に、第 4 実施態様について説明する。本態様は、第 3 実施態様と同様に濡れ性が変化する層を用いて有機 E L 層のパターニングを行う態様である。ただし、第 3 実施態様においては、濡れ性が変化する層は電極層であったが、本態様においては、それが電荷注入輸送層である点で異なる。

## 【 0 2 0 6 】

このような第 4 実施態様における E L 素子の製造方法は、電極層上に、エネル

ギー照射に伴う光触媒の作用により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する電荷注入輸送層を形成する電荷注入輸送層形成工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記電荷注入輸送層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する電荷注入輸送層パターンニング工程と、前記光触媒処理層を前記電荷注入輸送層から取り外す取り外し工程と、前記電荷注入輸送層の、液体との濡れ性が向上した領域上に有機 EL 層を形成する有機 EL 層形成工程とを少なくとも有することを特徴とするものである。

#### 【0207】

このような本態様における EL 素子の製造方法においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により濡れ性が変化する電荷注入輸送層を用い、このような特性を有する電荷注入輸送層に、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギーを照射することにより、電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する。さらに、このような電荷注入輸送層上に形成された濡れ性の違いによるパターンを利用して有機 EL 層のパターンニングを行うので、有機 EL 層のパターンニングに際して、エネルギー照射後の現像・洗浄等の後処理が不要となるため、従来より少ない工程で、かつ安価に EL 素子を製造することができるといった利点を有している。

#### 【0208】

このような利点を有する本態様の EL 素子の製造方法について、図面を用いて説明する。

#### 【0209】

図 4 は、本態様の EL 素子の製造方法の一例を示すものである。この製造方法においては、まず透明基板 1 とこの透明基板 1 上に形成された光触媒処理層 2 とからなる光触媒処理層基板 3 を準備し、さらに、光触媒処理層基板 3 とは別に、基材 4 を準備し、この基材 4 上に第 1 電極層 5 を形成し、さらに、第 1 電極層 5 上にエネルギー照射により濡れ性が変化する特性を有する電荷注入輸送層 7 を形成する（図 4（a）参照）。



**【 0 2 1 0 】**

次に、この光触媒処理層基板 3 の光触媒処理層 2 と、電荷注入輸送層 7 とが向かい合うように配置し、フォトマスク 8 を介して、紫外線を照射する（図 4（b）参照）。

**【 0 2 1 1 】**

上記紫外線の照射により、光触媒処理層 2 に含有される光触媒の作用から、紫外線照射領域の電荷注入輸送層 7 の濡れ性が液体との接触角が低下する方向に変化する。この濡れ性が液体との接触角が低下する方向に変化した領域を親液性領域とする。次いで、光触媒処理層基板 3 を電荷注入輸送層 7 から取り外す（離す）ことにより、親液性領域 7' が形成された電荷注入輸送層 7 を得る（図 4（c）参照）。

**【 0 2 1 2 】**

電荷注入輸送層 7 上に有機 EL 層形成用塗工液を塗布し、上記紫外線照射により液体との接触角が低下する方向に濡れ性が変化した親液性領域 7' 上に有機 EL 層 9 を形成する。

**【 0 2 1 3 】**

さらに、有機 EL 層 9 上に第 2 電極層 1 3 を形成する（図 4（e）参照）。これにより、例えば、第 2 電極層 1 3 を透明電極とした場合には、図の上方から光を取り出す EL 素子を製造することができる。

**【 0 2 1 4 】**

このような本発明の EL 素子の製造方法について、各工程ごとに詳細に説明する。

**【 0 2 1 5 】****A. 電荷注入輸送層形成工程**

まず、電荷注入輸送層形成工程について説明する。本態様における電荷注入輸送層とは、電極層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する電荷注入輸送層を形成する工程である。

**【 0 2 1 6 】**

以下、本工程において形成される電荷注入輸送層について説明する。

**【 0 2 1 7 】****(電荷注入輸送層)**

本態様における電荷注入輸送層について説明する。本態様における電荷注入輸送層には、バインダおよび光触媒を少なくとも有する材料から形成される場合と、上述した「第 1 実施態様の A. 分解除去層形成工程」の項目の中で記載したような一般的に電荷注入輸送層として用いられている材料から形成される場合とがある。このような電荷注入輸送層としては、正孔を発光層内へ安定に注入し輸送する正孔注入輸送層と、電子を発光層内へ安定に注入し輸送する電子注入輸送層とがある。本態様においては、一般的に上述した電極層を陽極とする場合が多いので、このような場合、本工程においては、正孔注入輸送層が形成される。

**【 0 2 1 8 】**

以下、このような電荷注入輸送層について詳細に説明する。

**【 0 2 1 9 】****( 1 ) 電荷注入輸送層がバインダおよび光触媒を有する場合**

まず、本態様における電荷注入輸送層が少なくともバインダおよび光触媒からなる場合について説明する。

**【 0 2 2 0 】**

このような場合における光触媒の含有量としては、1 % ~ 9 0 % の範囲内、その中でも、1 0 % ~ 6 5 % の範囲内であることが好ましい。上記範囲内の含有量であれば、E L 素子自体に光触媒が含まれていても、光触媒の半永久的な作用による影響は無視できる程に小さくすることができるからである。さらに、光触媒は優れた電荷の注入輸送性を有していることから、光触媒を含有する電荷注入輸送層を用いることにより、発光効率を向上させることができる。

**【 0 2 2 1 】**

また、上記範囲内の含有量を有する電荷注入輸送層に直接エネルギー照射を行い、電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する場合では、光触媒の含有量が少ないことから感度が悪く、良好な濡れ性の変化が得られない。しかしながら、本態様においては、別に、光触媒をその作用を発揮するのに十分な量を含有する光触媒処理層を用い、そのような光触媒処理層を介して、エネルギー

照射することにより、電荷注入輸送層に含有される光触媒の不十分な作用を補充し、電荷注入輸送層に十分な濡れ性の変化を生じさせることができるのである。また、光触媒によっては平滑性を低下させるものもあることから、その含有量を少なくすることにより、平滑性も向上させることが可能である。

#### 【 0 2 2 2 】

なお、この場合に用いる光触媒は、上述した「第 1 実施態様の B. 分解除去層パターンニング工程」の項目の中に記載してことと同様であるのでここでの説明は省略する。

#### 【 0 2 2 3 】

この場合における電荷注入輸送層を構成するバインダは、上記光触媒の作用により表面の濡れ性が変化するものであれば特に限定されるものではないが、一般にはエネルギーの照射に伴う光触媒の作用により、その電荷注入輸送層表面における液体との接触角が低下するように濡れ性が変化するバインダであることが好ましい。

#### 【 0 2 2 4 】

このように、エネルギー照射により液体との接触角が低下するように濡れ性が変化する電荷注入輸送層とすることにより、上記光触媒処理層を介したエネルギーの照射を行うことにより容易に濡れ性をパターン状に変化させ、液体との接触角の小さい親液性領域のパターンを形成することが可能となり、この親液性領域に有機 EL 層形成用塗工液を付着させることにより、容易に EL 素子を形成することができる。したがって、効率的に EL 素子が製造でき、コスト的に有利となるからである。

#### 【 0 2 2 5 】

ここで、親液性領域とは、エネルギー照射により液体との接触角が低下する方向に変化した領域であり、一方、撥液性領域とは、エネルギー未照射領域であり、親液性領域よりも、液体に対する接触角が大きい領域をいうものとする。

#### 【 0 2 2 6 】

上記電荷注入輸送層は、エネルギー照射していない部分、すなわち撥水性領域においては、塗布される有機 EL 層形成用塗工液が有する表面張力と同等の表面

張力の液体に対する接触角が $30^{\circ}$ 以上、好ましくは、 $40^{\circ}$ 以上、特に好ましくは、 $50^{\circ}$ 以上の濡れ性を示すことが好ましい。これは、エネルギー照射していない部分は、本態様においては撥液性が要求される部分であることから、液体との接触角が小さい場合は、撥液性が十分でなく、上記有機EL層形成用塗工液が残存する可能性が生じるため好ましくないからである。

#### 【0227】

また、上記電荷注入輸送層は、エネルギー照射すると液体との接触角が低下して、塗布される有機EL層形成用塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する接触角が $30^{\circ}$ 以下、好ましくは $20^{\circ}$ 以下、特に好ましくは、 $10^{\circ}$ 以下となるような層であることが好ましい。エネルギー照射した部分、すなわち親液性領域における液体との接触角が高いと、この部分での有機EL層形成用塗工液の広がり劣る可能性があり、有機EL層の欠け等の問題が生じる可能性があるからである。

#### 【0228】

なお、ここでいう液体との接触角の測定法については、上述した「第1実施態様の分解除去層」の中に記載したことと同様である。

#### 【0229】

また、本態様において上述したような電荷注入輸送層を用いた場合、この電荷注入輸送層中にフッ素が含有され、さらにこの電荷注入輸送層表面のフッ素含有量が、電荷注入輸送層に対しエネルギーを照射した際に、上記光触媒の作用によりエネルギー照射前に比較して低下するように上記電荷注入輸送層が形成されていてもよい。

#### 【0230】

このような特徴を有する電荷注入輸送層であれば、エネルギーをパターン照射することにより、容易にフッ素の含有量の少ない部分からなるパターンを形成することができる。ここで、フッ素は極めて低い表面エネルギーを有するものであり、このためフッ素を多く含有する物質の表面は、臨界表面張力がより小さくなる。したがって、フッ素の含有量の多い部分の表面の臨界表面張力に比較してフッ素の含有量の少ない部分の臨界表面張力は大きくなる。これはすなわち、フッ

素含有量の少ない部分はフッ素含有量の多い部分に比較して親液性領域となっていることを意味する。よって、周囲の表面に比較してフッ素含有量の少ない部分からなるパターンを形成することは、撥液性域内に親液性領域のパターンを形成することとなる。

#### 【 0 2 3 1 】

したがって、このような電荷注入輸送層を用いた場合は、エネルギーをパターン照射することにより、撥液性領域内に親液性領域のパターンを容易に形成することができるので、この親液性領域のみに有機 E L 層を形成することが容易に可能となり、低コストで品質の良好な E L 素子を製造することができる。

#### 【 0 2 3 2 】

上述したような、フッ素を含む電荷注入輸送層中に含まれるフッ素の含有量としては、エネルギーが照射されて形成されたフッ素含有量が低い親液性領域におけるフッ素含有量が、エネルギー照射されていない部分のフッ素含有量を 1 0 0 とした場合に 1 0 以下、好ましくは 5 以下、特に好ましくは 1 以下であることが好ましい。

#### 【 0 2 3 3 】

このような範囲内とすることにより、エネルギー照射部分と未照射部分との濡れ性に大きな違いを生じさせることができる。したがって、このような電荷注入輸送層に有機 E L 層を形成することにより、フッ素含有量が低下した親液性領域のみに正確に有機 E L 層を形成することが可能となり、精度良く E L 素子を得ることができるからである。なお、この低下率は重量を基準としたものである。

#### 【 0 2 3 4 】

このような電荷注入輸送層中のフッ素含有量の測定は、一般的に行われている種々の方法を用いることが可能であり、例えば X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも称される。)、蛍光 X 線分析法、質量分析法等の定量的に表面のフッ素の量を測定できる方法であれば特に限定されるものではない。

#### 【 0 2 3 5 】

このような電荷注入輸送層に用いられる材料としては、上述した電荷注入輸送

層の特性、すなわちエネルギー照射により接触する光触媒処理層中の光触媒により濡れ性が変化する材料で、かつ光触媒の作用により劣化、分解しにくい主鎖を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、(1) ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、(2) 撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

### 【0236】

上記の(1)の場合、一般式：



(ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基またはエポキシ基を示し、Xはアルコキシ基、アセチル基またはハロゲンを示す。nは0～3までの整数である。)

で示される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。なお、ここでYで示される基の炭素数は1～20の範囲内であることが好ましく、また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基であることが好ましい。

### 【0237】

また、特にフルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンが好ましく用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られたものを使用することができる。

### 【0238】





$(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  ;  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  ;  
 $CF_3(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)C_2H_4Si(OCH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_3(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_5(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_7(C_6H_4)C_2H_4SiCH_3(OCH_3)_2$  ;  
 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$  ;  
 $CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$  ; および  
 $CF_3(CF_2)_7SO_2N(C_2H_5)C_2H_4CH_2Si(OCH_3)_3$

。

## 【0239】

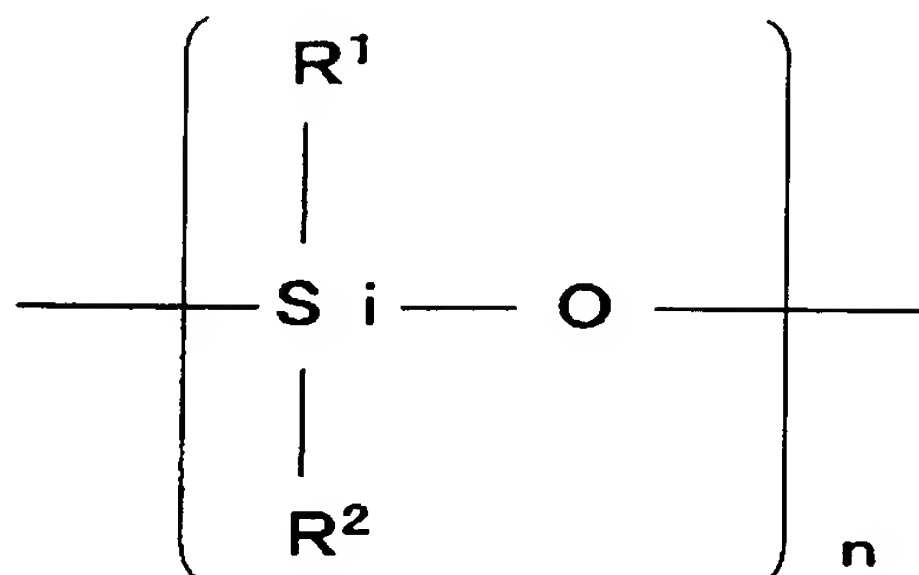
上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダとして用いることにより、電荷注入輸送層の未エネルギー照射部の撥液性が大きく向上し、例えばEL素子がカラーフィルタである場合における画素部着色用のインクといった有機EL層用組成物の付着を妨げる機能を発現する。

## 【0240】

また、上記の(2)の反応性シリコーンとしては、下記化学式1で表される骨格をもつ化合物を挙げることができる。

【0241】

【化1】



化学式1

【0242】

ただし、 $n$ は2以上の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1～10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であり、モル比で全体の40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルである。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ がメチル基のものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、鎖末端もしくは側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基等の反応性基を有する。

【0243】

また、上記のオルガノポリシロキサンとともに、ジメチルポリシロキサンのような架橋反応をしない安定なオルガノシリコーン化合物を混合してもよい。

【0244】

本態様においては、このようにオルガノポリシロキサン等の種々の材料を電荷注入輸送層に用いることができるのであるが、上述したように、電荷注入輸送層にフッ素を含有させることが、濡れ性のパターン形成に効果的である。したがって、光触媒の作用により劣化・分解しにくい材料にフッ素を含有させる、具体的にはオルガノポリシロキサン材料にフッ素を含有させて電荷注入輸送層とするこ

とが好ましいといえる。

#### 【0 2 4 5】

また、電荷注入輸送層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアルキルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を含むことができる。

#### 【0 2 4 6】

このような電荷注入輸送層は、上述した成分を必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基板上に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。また、紫外線硬化型の成分を含むしている場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより電荷注入輸送層を形成することができる。

#### 【0 2 4 7】

本態様において、この電荷注入輸送層の厚みは、光触媒による濡れ性の変化速度等の関係より、 $0.001\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の範囲内である。

#### 【0 2 4 8】

本態様において上述した成分の電荷注入輸送層を用いることにより、光触媒処理層中の光触媒の作用により、上記成分の一部である有機基や添加剤の酸化、分解等の作用を用いて、エネルギー照射部の濡れ性を変化させて親液性とし、未エネルギー照射部との濡れ性に大きな差を生じさせることができる。よって、有機EL層形成用塗工液との受容性（親液性）および反撥性（撥液性）を高めることによって、品質の良好でかつコスト的にも有利なEL素子を得ることができる。

## 【 0 2 4 9 】

(2) 一般的な電荷注入輸送層として用いられている材料から形成される場合  
この場合には、上述した「第 1 実施態様の分解除去層形成工程」の項目の中に記載した電荷注入輸送層の材料であれば特に限定はされないが、好ましくは、光触媒処理層を介するエネルギー照射により濡れ性が変化する材料である。具体的には、上述した光触媒処理層のうちバインダを含むもの、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルフォネート (PEDOT/PSS)、ポリアニリン等を挙げることができる。

## 【 0 2 5 0 】

## B. 電荷注入輸送層パターンニング工程

次に、電荷注入輸送層パターンニング工程について説明する。本工程は、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記電荷注入輸送層を  $200\mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、前記電荷注入輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成する工程である。

## 【 0 2 5 1 】

本工程において用いる光触媒処理層基板は、上述した第 1 実施態様において記載したことと同様であるためここでの説明は省略する。

## 【 0 2 5 2 】

本工程により、上記電荷注入輸送層上に、濡れ性の違いによるパターン、具体的には、エネルギー照射領域であり、液体との接触角が低下する方向に変化した親液性領域と、エネルギー未照射領域であり、親液性領域の液体に対する接触角よりも大きい濡れ性を有する撥液性領域とが形成される。

## 【 0 2 5 3 】

## C. 取り外し工程

次に、本態様における取り外し工程について説明する。本工程は、エネルギー照射が行われた後、光触媒処理層基板が取り外されることにより、液体との接触角が低下する方向に濡れ性が変化した領域である親液性領域と、エネルギー未照射領域であり親液性領域よりも液体に対する接触角が大きい領域である撥液性領

域とのパターンが形成された電荷注入輸送層を得る工程である。

#### 【0 2 5 4】

このような本工程については、上述した第 1 実施態様の「C. 取り外し工程」と同様なのでここでの説明は省略する。

#### 【0 2 5 5】

##### D. 有機 E L 層形成工程

本態様における有機 E L 層形成工程は、上記工程により親液性領域および撥液性領域の濡れ性の違いによるパターンが形成された電荷注入輸送層上に有機 E L 層形成用塗工液を塗布し、親液性領域上に有機 E L 層をパターン状に形成する工程である。

#### 【0 2 5 6】

本工程により形成される有機 E L 層としては、電荷注入輸送層上に形成されることから、発光層であることが好ましい。

#### 【0 2 5 7】

なお、本工程に関することも、上述した第 1 実施態様の「D. 有機 E L 層形成工程」に記載したことと同様なのでここでの説明は省略する。

#### 【0 2 5 8】

また、本態様における E L 素子の製造方法においては、E L 素子が自己支持性に乏しい場合には、基材上に E L 素子を形成することにより強度を保持させることが可能である。このような基材に関することも、上述した第 1 実施態様の中に記載したことと同様であるのでここでの記載は省略する。

#### 【0 2 5 9】

##### I I. E L 素子

次いで、本発明の E L 素子について説明する。

#### 【0 2 6 0】

本発明の E L 素子は、有機 E L 層のパターニングに分解除去層を利用して作製された E L 素子である。また、さらにこのような E L 素子においては、分解除去層の濡れ性を利用して作製される場合と、電荷遮蔽性を利用して作製される場合とに分けることができる。以下、このような E L 素子について説明する。

## 【0 2 6 1】

まず、分解除去層の濡れ性を利用して有機EL層を形成した場合のEL素子について説明する。この場合のEL素子は、第1電極層と、前記第1電極層上または前記第1電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ前記第1電極層または前記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層と、前記分解除去層が分解除去され露出している電極層上または電荷注入輸送層上に形成され、少なくとも発光層を含む有機EL層と、前記有機EL層上に形成されている第2電極層とを少なくとも有することを特徴とするものである。

## 【0 2 6 2】

本発明においては、電極層上または電荷注入輸送層上に分解除去層をパターン状に形成し、かつ当該分解除去層は、分解除去層の下に位置する電極層または電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なるため、この濡れ性の違いを利用することにより、パターン状に形成された分解除去層のパターンに沿って、高精細なパターンに形成された有機EL層を有するEL素子とすることができるのである。また、EL素子自体には、光触媒が含有されていないため、光触媒の半永久的な作用によるEL素子に対する影響を防止することができる利点を有している。

## 【0 2 6 3】

このような本発明のEL素子について図面を用いて説明する。

## 【0 2 6 4】

図9は、本発明のEL素子の一例を図示したものである。まず、第1電極層12上に電荷注入輸送層6が成膜されている。この電荷注入輸送層6上には、分解除去層5がパターン状に形成されている。当該分解除去層5は、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される特性を有し、さらに、当該分解除去層5の下に位置する電荷注入輸送層6とは、異なる濡れ性を保持している。従って、分解除去層5が成膜されている領域と、されていない領域とでは、濡れ性が異なるため、分解除去層5をパターン状に形成することにより濡れ性の違いによるパターンが形成されるのである。そして、この濡れ性の違いを利用して、有機EL層8が形成されている。また、有機EL層8上には透明電極である第2電極層



1 3 が形成されている。この場合においては、第 2 電極層 1 3 を透明電極としたことから、図 9 の上面から光を取り出す E L 素子が得られる。なお、第 1 電極層 1 2 を透明電極とする場合や、第 1 および第 2 電極層の両方を透明電極とする場合であってもよい。

#### 【 0 2 6 5 】

また、図 9 には、電荷注入輸送層 6 上に分解除去層 5 を形成したが、第 1 電極層 1 2 上に形成することも可能である。さらに、基材上に E L 素子を形成することにより、自己支持性に欠ける E L 素子であっても強度を保持させることができる。

#### 【 0 2 6 6 】

このような本発明の E L 素子は、例えば、第 1 実施態様に示した製造方法により製造することが可能である。

#### 【 0 2 6 7 】

また、このような E L 素子を構成する各々の部材については、第 1 実施態様において記載したものと同様であるのでここでの説明は省略する。

#### 【 0 2 6 8 】

次に、分解除去層が電荷遮蔽性を有する場合について説明する。このような場合における E L 素子は、第 1 電極層と、前記第 1 電極層上または前記第 1 電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上にパターン状に形成されており、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、かつ、電荷遮蔽性を有する分解除去層と、前記第 1 電極層および分解除去層を被覆するように形成され、少なくとも発光層を含む有機 E L 層と、前記有機 E L 層上に形成されている第 2 電極層とを少なくとも有することを特徴とするものである。

#### 【 0 2 6 9 】

このように電荷遮蔽性を有する分解除去層を用いた場合は、特に有機 E L 層をパターン状に形成しなくとも、分解除去層上に位置する有機 E L 層には、電荷が注入されないことから、パターン状に有機 E L 層を形成した場合と同様の効果を得ることができるのである。従って、有機 E L 層を成膜する手間を簡略化することができ、効率良く E L 素子を製造することができる利点を有している。

## 【0270】

このようなEL素子について図面を用いて説明する。

## 【0271】

図10は、この場合のEL素子の一例を図示したものである。まず、第1電極層12上に電荷注入輸送層6が成膜されている。この電荷注入輸送層6上には、分解除去層5がパターン状に形成されている。当該分解除去層5は、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される特性を有し、さらに、電荷遮蔽性を有するものである。そして、有機EL層8が電荷注入輸送層6上のみならず、分解除去層5表面をも被覆するように形成されている。本場合においては、このようにパターン状に有機EL層8を形成しなくとも、分解除去層5が電荷遮蔽性を有していることから、分解除去層5上に位置する有機EL層9には、電荷が注入されないのである。従って、パターン状に有機EL層を形成した場合と同様の効果を得ることができる。さらに、有機EL層8上には透明電極である第2電極層13が形成されている。

## 【0272】

図10には、第2電極層13を透明電極としたことから、図10の上面から光を取り出すEL素子が得られる。なお、第1電極層12を透明電極とする場合や、第1電極層12および第2電極層13の両方を透明電極とし、透明なEL素子とすることも可能である。

## 【0273】

なお、図10においては、電荷注入輸送層6上に分解除去層5を形成した例を示したが、第1電極層上12に形成することも可能である。また、第1電極層12上に分解除去層5を形成し、当該分解除去層がパターン状に形成されている第1電極層12上に上述したような電荷注入輸送層を全面に形成した後、さらに、当該電荷注入輸送層上に、再度、分解除去層5をパターン状に形成し、発光層を全面に形成することも可能である。また、基材上にEL素子を形成することにより、自己支持性に欠けるEL素子であっても強度を保持させることができる。

## 【0274】

このような本発明のEL素子は、例えば、上述した第2実施態様における製造

方法により製造することができる。

#### 【0 2 7 5】

さらに、このような E L 素子を構成する各々の部材については、上述した第 1 実施態様および第 2 実施態様の中に記載したものと同様であるので、ここでの説明は省略する。

#### 【0 2 7 6】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### 【0 2 7 7】

##### 【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をさらに説明する。

#### 【0 2 7 8】

##### [実施例]

##### 1. 光触媒処理層基板の形成

トリメトキシメチルシラン（G E 東芝シリコーン（株）製、TSL8113）5 g と 0. 5 規定塩酸を 2. 5 g を混合し、8 時間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより 1 0 倍に希釈しプライマー層用組成物とした。

#### 【0 2 7 9】

上記プライマー層用組成物をフォトマスク基板上にスピンコートにより塗布し、1 5 0 ℃で 1 0 分間の乾燥処理を行うことにより、透明なプライマー層（厚み 0. 2  $\mu$  m）を形成した。

#### 【0 2 8 0】

次に、イソプロピルアルコール 3 0 g とトリメトキシメチルシラン（G E 東芝シリコーン（株）製、TSL8113）3 g と光触媒無機コーティング剤である ST-K03（石原産業（株）製）2 0 g とを混合し、1 0 0 ℃で 2 0 分間攪拌した。これをイソプロピルアルコールにより 3 倍に希釈し光触媒処理層用組成物とした。

#### 【0 2 8 1】

上記光触媒処理層用組成物をプライマー層が形成されたフォトマスク基板上にスピンコーターにより塗布し、150℃で10分間の乾燥処理を行うことにより、透明な光触媒処理層（厚み0.15  $\mu\text{m}$ ）を形成した。

### 【0282】

#### 2. 電極層、電荷輸送層または分解除去層の形成

##### （実施例1）

洗浄した1.1mm厚のガラス基板上に、濡れ性が変化する電極層としてITOをスパッタにより成膜し、80  $\mu\text{m}$ の線幅のITOを20  $\mu\text{m}$ の間隔でパターンニングした。

### 【0283】

##### （実施例2）

実施例1と同様にパターンニングしたITO基板上に、電荷輸送層として、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルフォネート（PEDOT/PSS）塗布液（BaytronP:Bayer社製）をスピン塗布により、乾燥時700 Åとなるように塗布し、100℃で真空乾燥を1時間行った。

### 【0284】

##### （実施例3）

実施例1の基板上に分解除去層として、カチオン性高分子であるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（PDDA、平均分子量100,000～200,000、アルドリッチ）、アニオン性高分子であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩（PSS、平均分子量70,000、アルドリッチ）をガラス基板上に交互吸着させ厚さを約2 nmとした。

### 【0285】

##### （実施例4）

実施例2の基板上に実施例3に示した分解除去層を同様に成膜した。

### 【0286】

##### （実施例5）

実施例1の基板上に分解除去層として、ポリカーボネートが主成分のユーピロンZ400（三菱ガス化学製）2 gをジクロロメタン30 gと112トリクロロエタ

ン 7 0 g に溶解し、スピンコーターにより塗布し、1 0 0 ℃で 6 0 分間の乾燥処理を行うことにより、透明な分解除去層（厚み 0 . 0 1  $\mu$  m）を形成した。

### 【 0 2 8 7 】

（実施例 6）

実施例 5 と同様の基板を作製した。

### 【 0 2 8 8 】

#### 3 . 電極層、電荷輸送層または分解除去層のパターニング

光触媒処理層基板と上記各実施例において成膜された電極層、電荷輸送層または分解除去層とをアライメントをとり 1 0 0  $\mu$  m のギャップを設けて対向させて、フォトマスク超高圧水銀灯（波長 3 6 5 nm）により 4 0 mW / c m <sup>2</sup> の照度で、上述した各実施例毎に下記表 1 に示すように露光時間を変え、パターン状にアライメント露光した。

### 【 0 2 8 9 】

【表 1】

実施例	露光時間
実施例 1	1 2 0 秒間露光し、I T O 電極層に濡れ性の違いによるパターンを形成した。
実施例 2	1 2 0 秒間露光し、電荷輸送層に濡れ性の違いによるパターンを形成した。
実施例 3 および実施例 4	1 2 0 秒間露光し、分解除去層を分解除去した。
実施例 5 および実施例 6	6 0 0 秒間露光し、分解除去層を分解除去した。

### 【 0 2 9 0 】

#### 4 . 発光層の形成

下記の組成の塗工液を調整した。

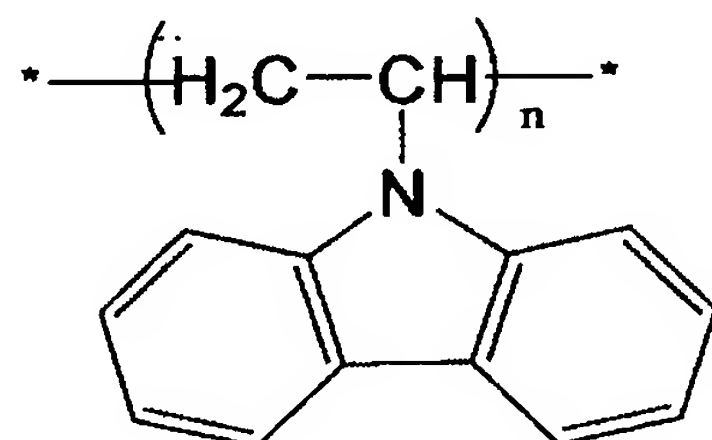
- ・ポリビニルカルバゾール（下記化学式 2 参照）… 7 重量部
- ・発光色素（R、G、B）（下記化学式 3 ～ 5 参照）… 0 . 1 重量部
- ・オキサジアゾール化合物（下記化学式 6 参照）… 3 重量部

・トルエン…5050重量部

ポリビニルカルバゾールの化学式を下記化学式2に示す。

【0291】

【化2】



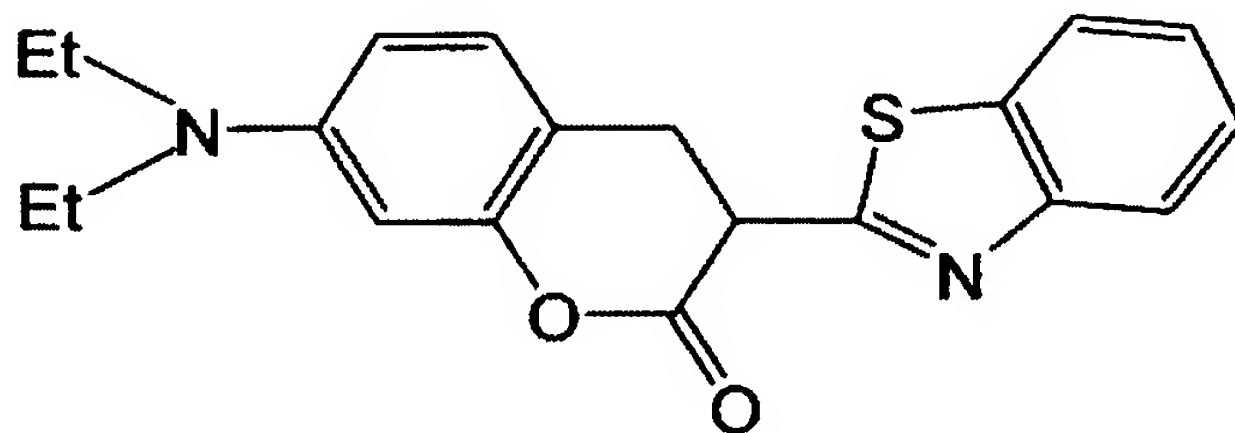
化学式2

【0292】

緑の発光色素としてクマリン6の化学式を下記化学式3に示す。

【0293】

【化3】



化学式3

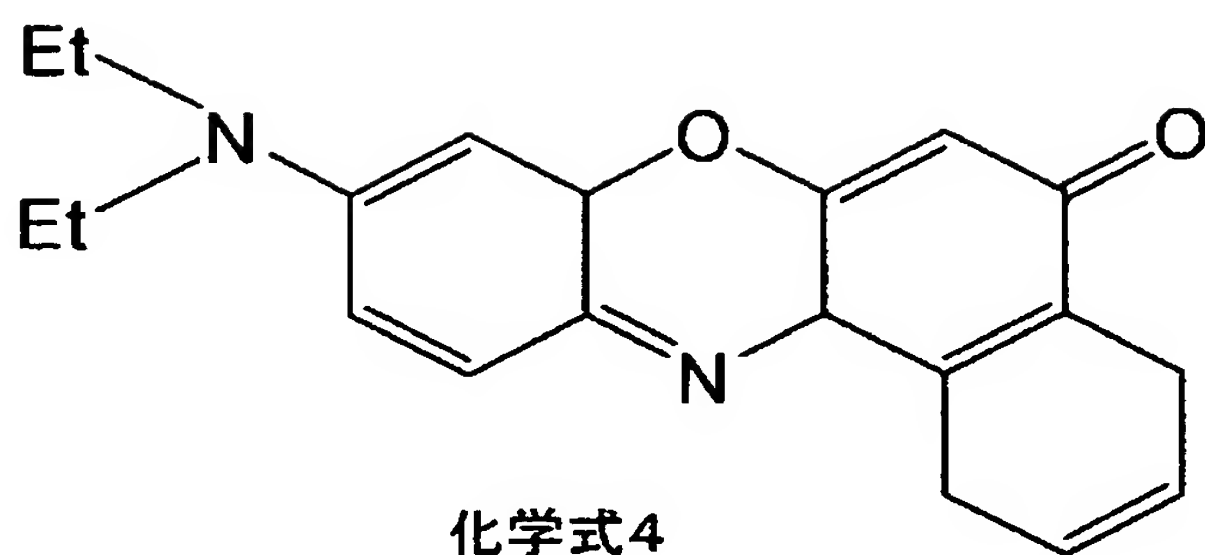
【0294】

赤の発光色素としてナイルレッドの化学式を下記化学式4に示す。

【0295】



【化 4】

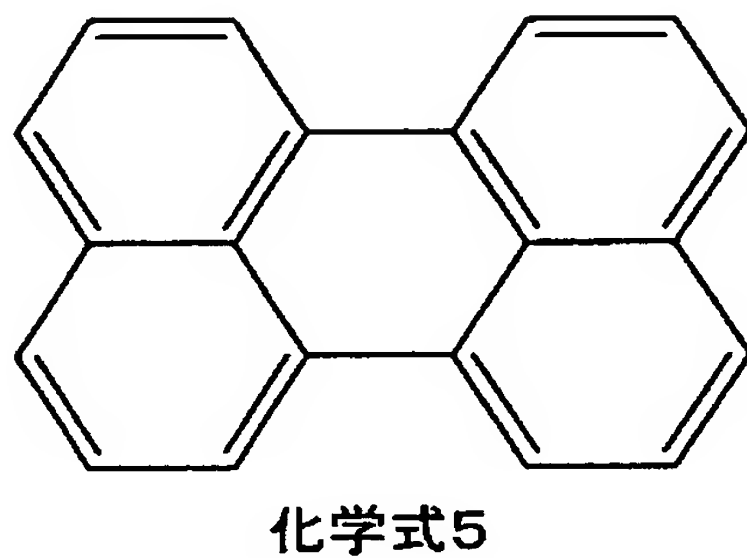


【 0 2 9 6】

青の発光色素としてペリレンの化学式を下記化学式 5 に示す。

【 0 2 9 7】

【化 5】

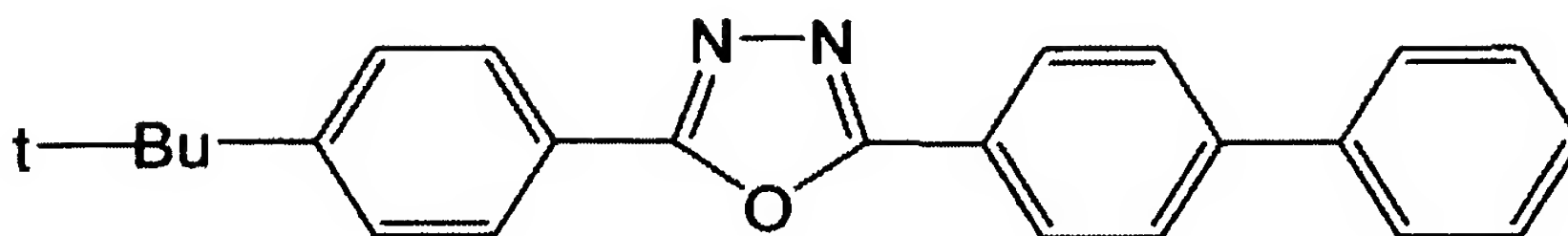


【 0 2 9 8】

オキサジアゾール化合物の化学式を下記化学式 6 に示す。

【 0 2 9 9】

## 【化6】



化学式6

## 【0300】

実施例1では、電極層上に、また、実施例2では、電荷輸送層上に、実施例3から実施例5までは分解除去層が除去された部分上に、上記R、G、Bのインキをインクジェット装置により塗布し、真空オーブンで120℃、30分乾燥することにより、乾燥時の膜厚で700 Åの発光層を得た。

## 【0301】

実施例6では、Gの塗工液をスピン塗布により、パターン状に形成された分解除去層上に全面塗布した。

## 【0302】

## 5. カソードの成膜

ITOおよび発光層のパターンと直交するように上部電極として、AlLi合金を500 nmの膜厚で80 μm線幅、20 μm間隔に蒸着した。

## 【0303】

## 6. 発光確認

ITO側に対してカソード側に8 Vの電圧を印加した状態で発光を確認した。この結果を下記表2に記す。

## 【0304】

【表 2】

実施例	基板種類	結果
実施例 1	I T O 基板、分解除去層なし、インクジェット塗布	ラインパターンで均一発光
実施例 2	I T O / 電荷注入層基板、分解除去層なし、インクジェット塗布	ラインパターンで均一発光
実施例 3	I T O 基板、分解除去層（カチオン性高分子）あり、インクジェット塗布	ラインパターンで均一発光
実施例 4	I T O / 電荷注入層基板、分解除去層（カチオン性高分子）、インクジェット塗布	ラインパターンで均一発光
実施例 5	I T O 基板、分解除去層（ポリカーボネート）あり、インクジェット塗布	ラインパターンで均一発光
実施例 6	I T O 基板、分解除去層（ポリカーボネート）あり、スピン塗布	ラインパターンで均一発光

## 【0305】

## 【発明の効果】

本発明によれば、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される分解除去層を、光触媒を含有する光触媒処理層を介してエネルギーを照射することによりパターン状に形成し、さらに、このような分解除去層が、電極層上に形成されている場合には当該電極層と、または電荷注入輸送層上に形成されている場合には電荷注入輸送層と液体との接触角が異なるので、これらの濡れ性の違いを利用することにより、特に煩雑な手間等を要することなく、分解除去層のパターンに応じたパターンに有機 E L 層を形成することができるのである。さらに、分解除去層をパターンニングした後は、光触媒処理層を分解除去層から取り外すため、E L 素子自体には光触媒処理層が含まれることがなく、従って、光触媒処理層中の光触媒の作用による影響に対する心配がないといった効果を奏する。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明の E L 素子の製造方法の一例を示す工程図である。

**【図 2】**

本発明の E L 素子の製造方法の他の例を示す工程図である。

**【図 3】**

本発明の E L 素子の製造方法の他の例を示す工程図である。

**【図 4】**

本発明の E L 素子の製造方法の他の例を示す工程図である。

**【図 5】**

本発明における光触媒処理層の一例を示す概略断面図である。

**【図 6】**

本発明における光触媒処理層の他の例を示す概略断面図である。

**【図 7】**

本発明における光触媒処理層の他の例を示す概略断面図である。

**【図 8】**

本発明における光触媒処理層の他の例を示す概略断面図である。

**【図 9】**

本発明の E L 素子の一例を示す概略断面図である。

**【図 1 0】**

本発明の E L 素子の他の例を示す概略断面図である。

**【符号の説明】**

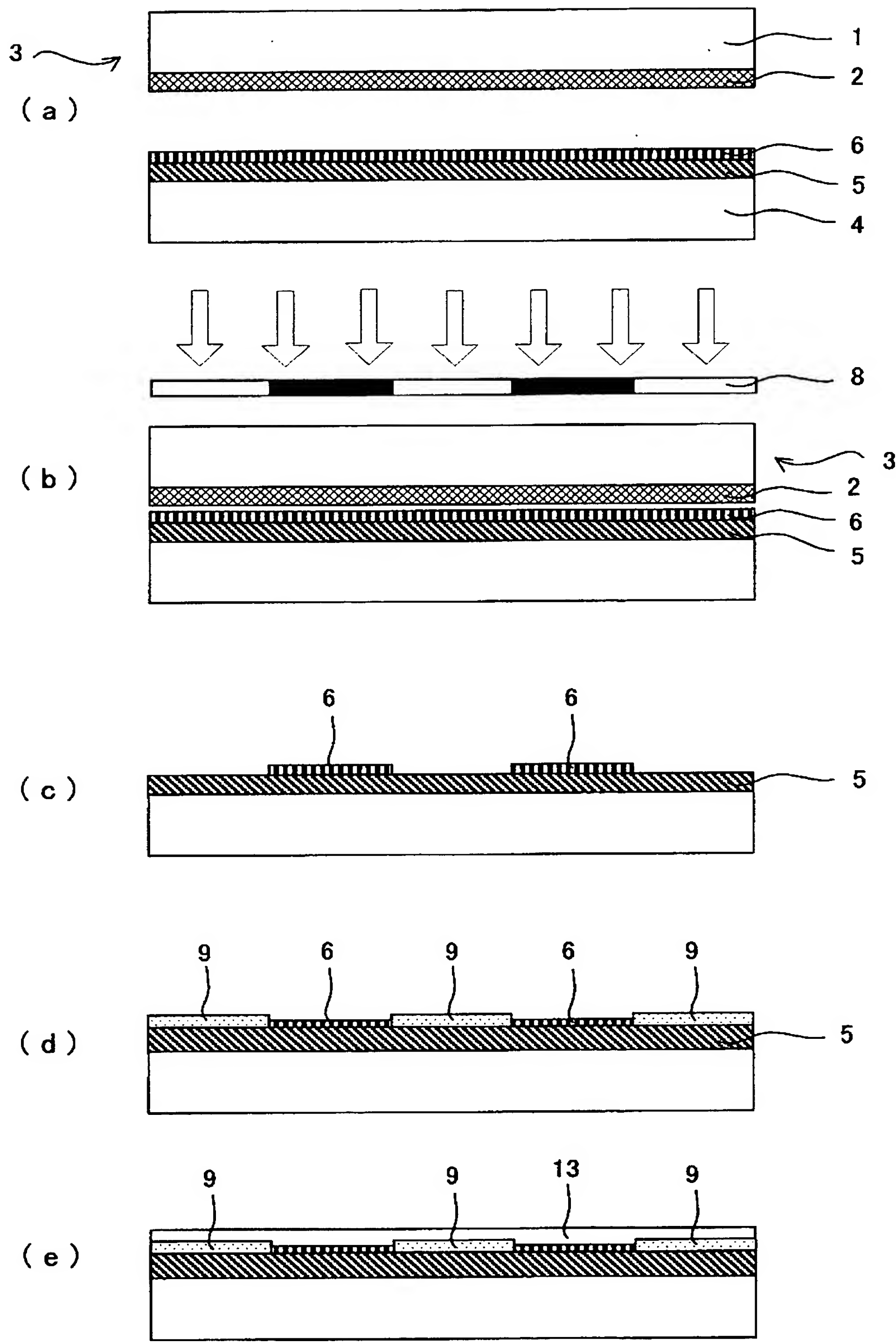
- 1 … 基板
- 2 … 光触媒処理層
- 3 … 光触媒処理層基板
- 4 … 基材
- 5 … 第 1 電極層
- 6 … 分解除去層
- 8 … フォトマスク

9 ... 有機 E L 層

1 3 ... 第 2 電極層

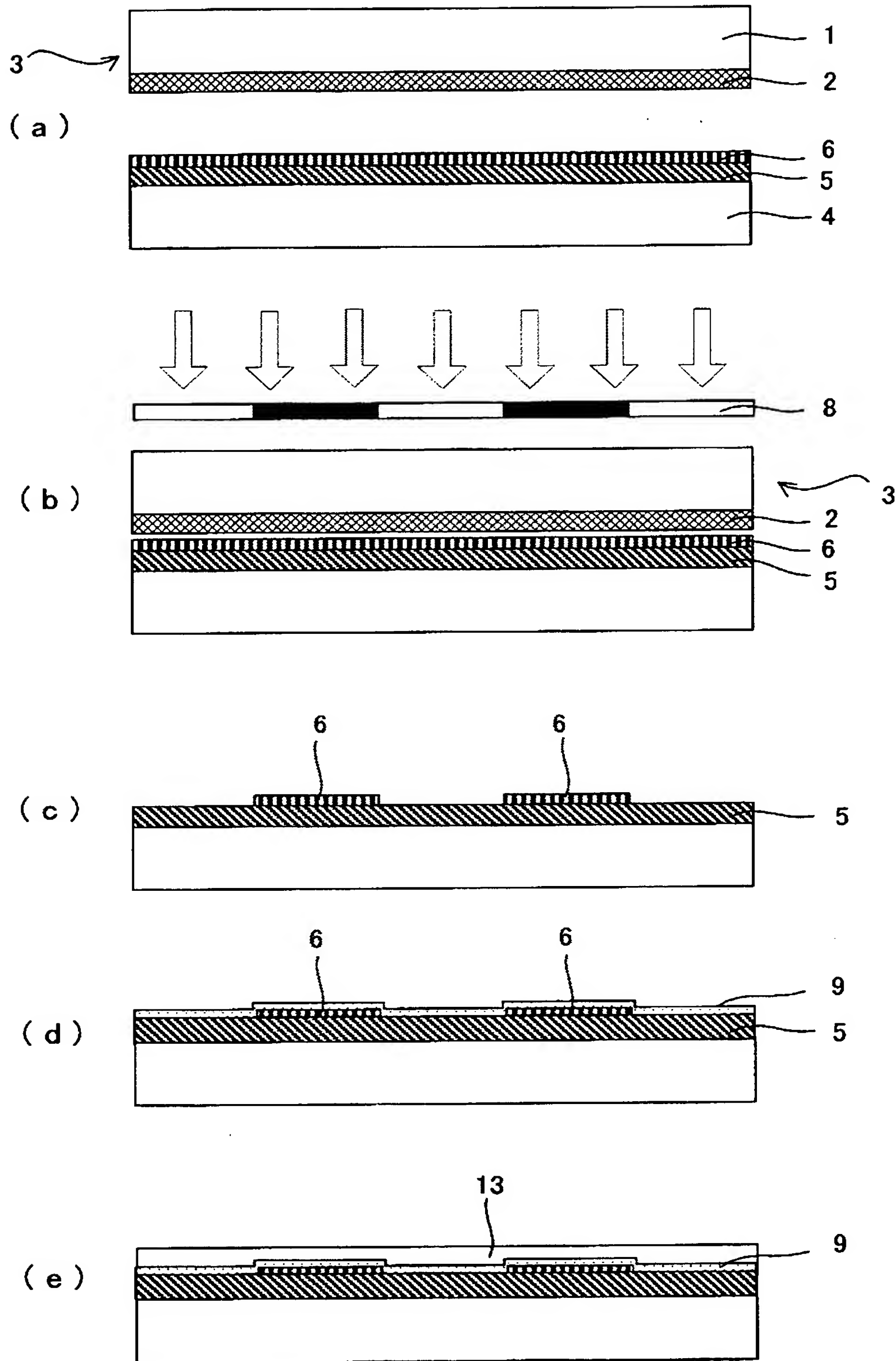
【書類名】 図面

【図 1】

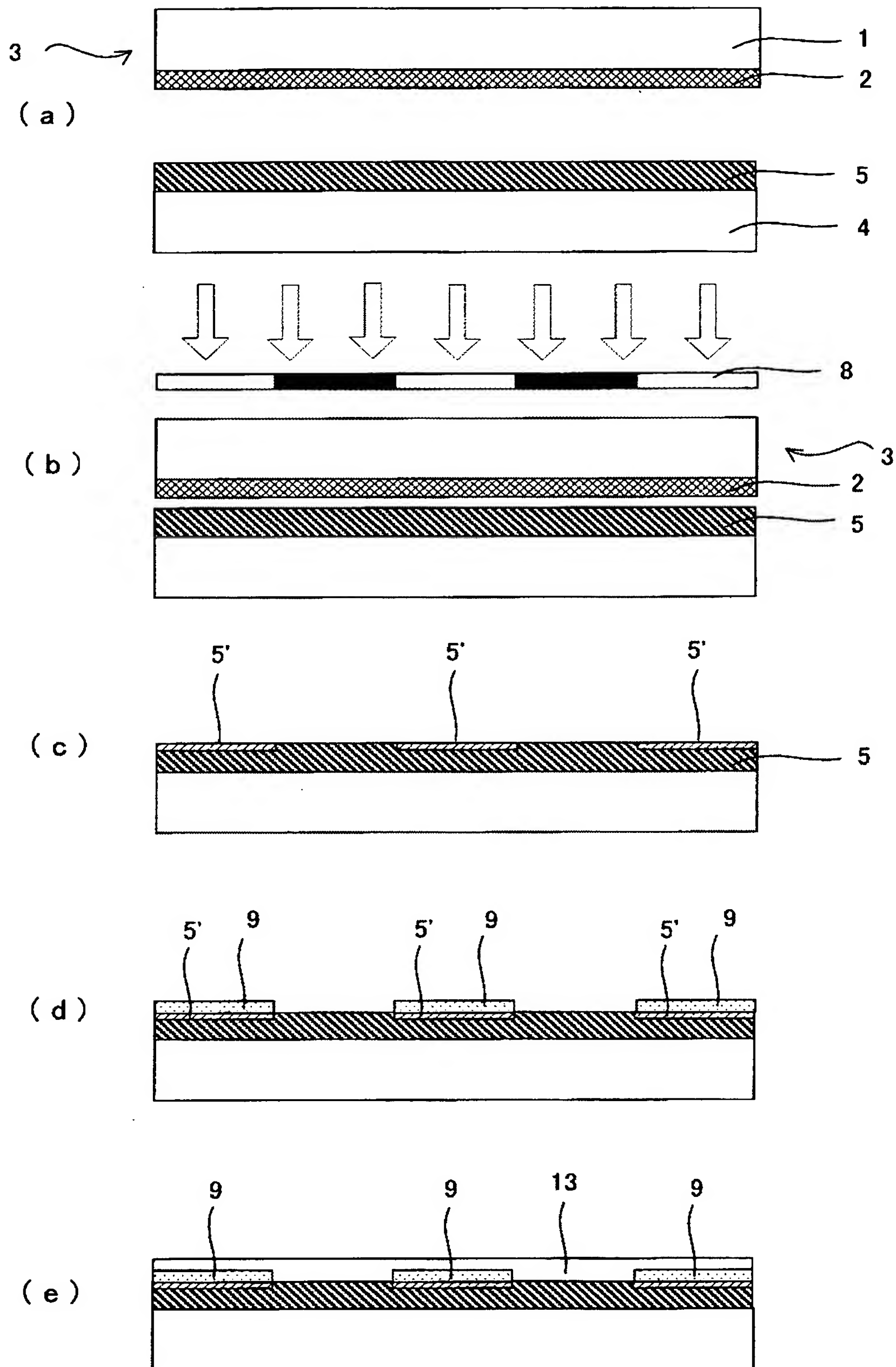




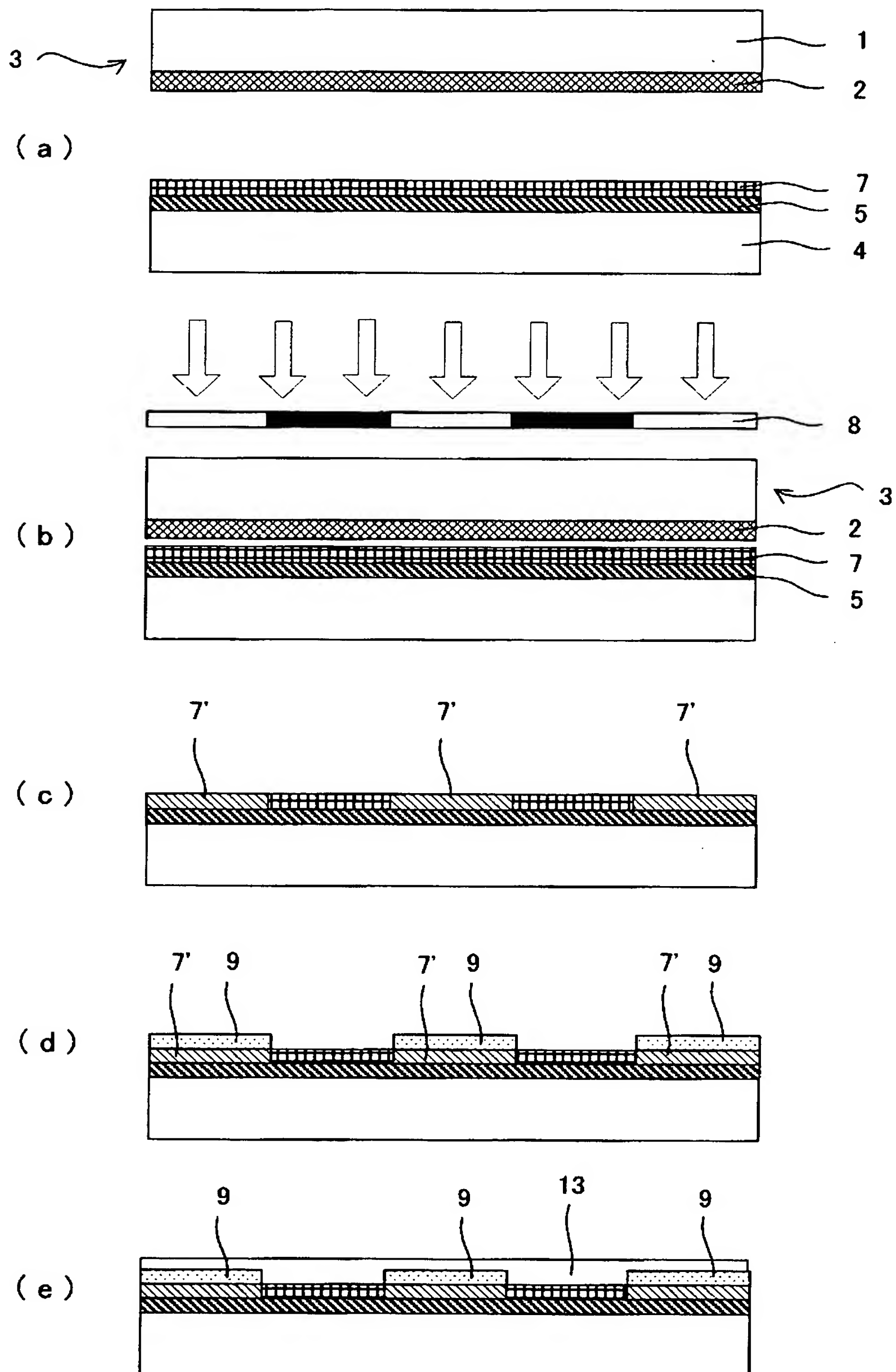
【図 2】



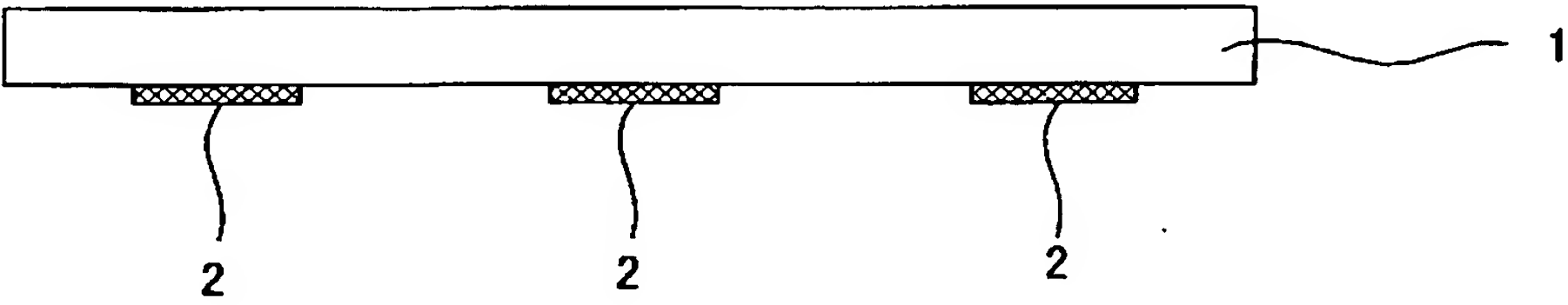
【図 3】



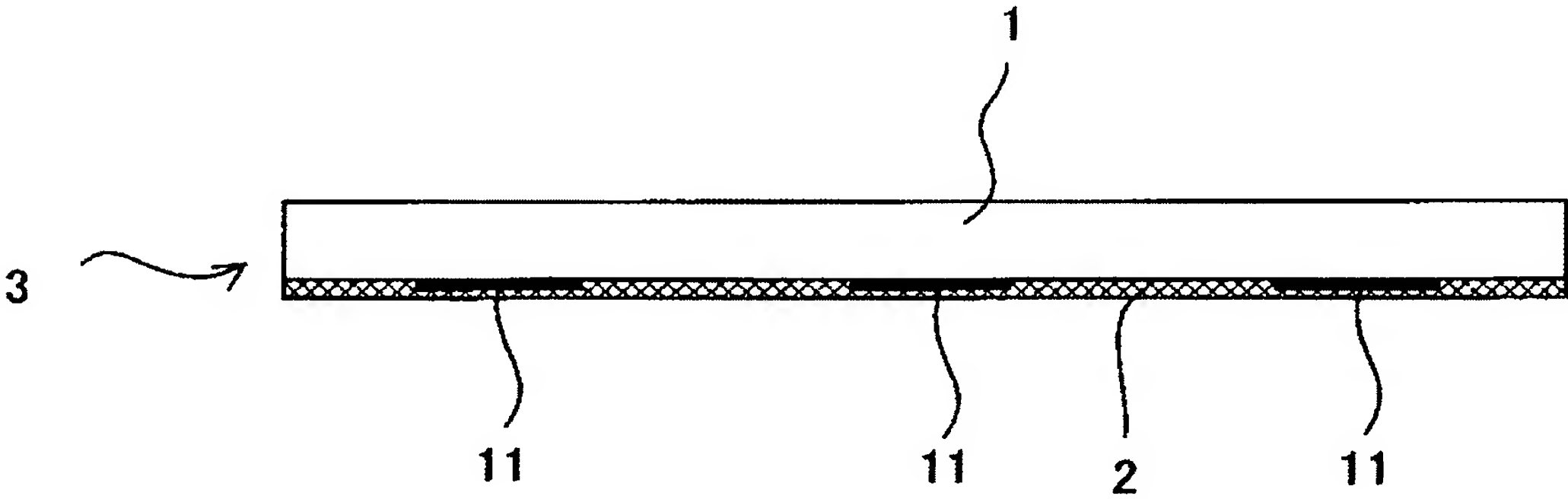
【図 4】



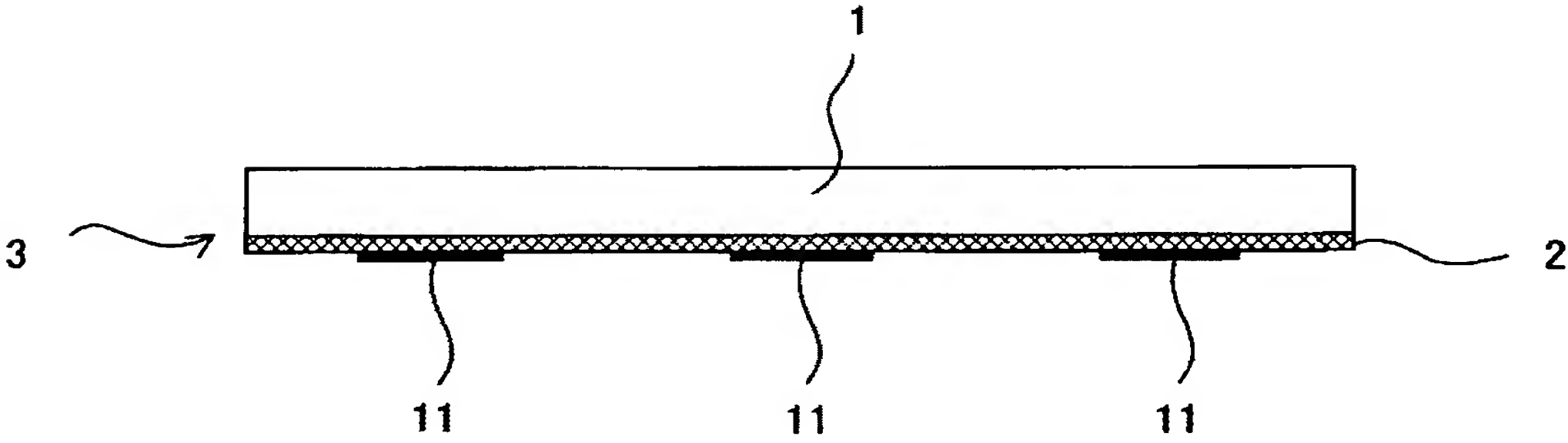
【図 5】



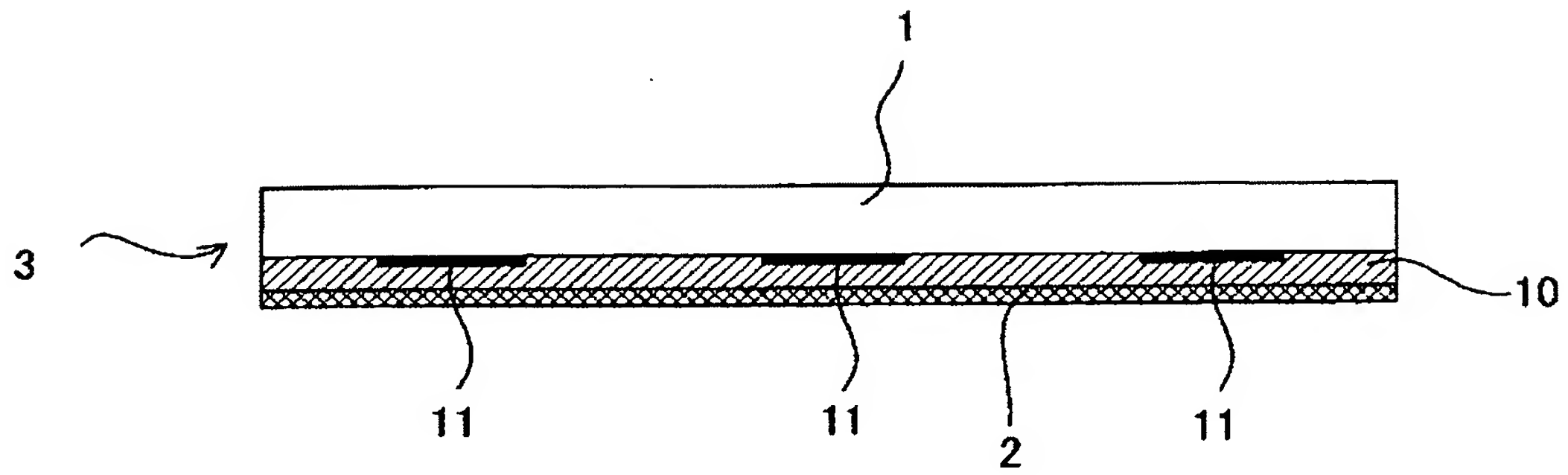
【図 6】



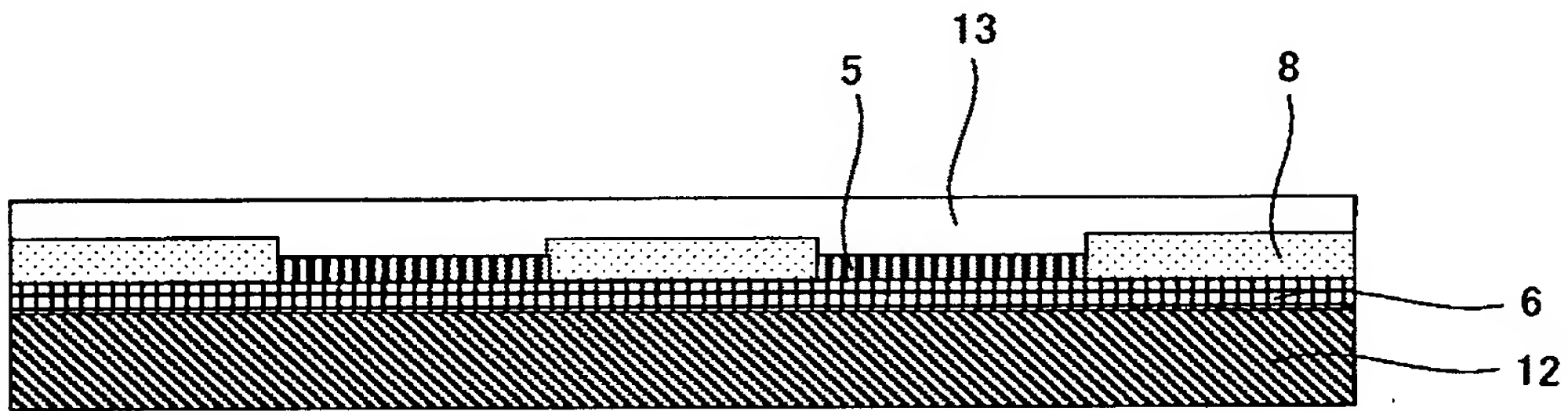
【図 7】



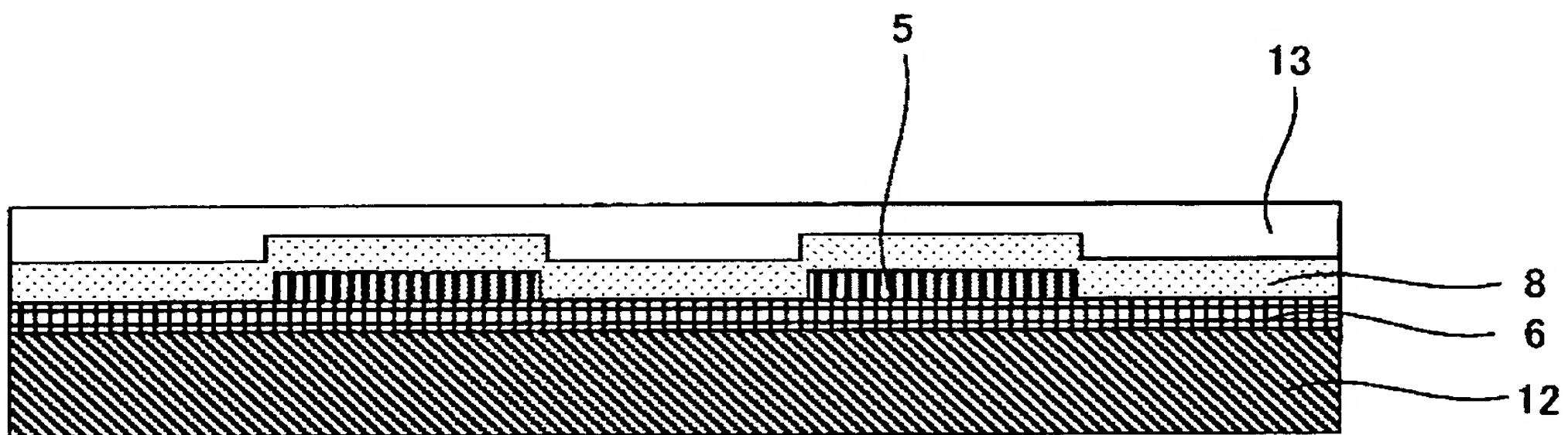
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、有機 E L 層のパターニングが容易であり、かつ、光触媒の影響の少ない E L 素子の製造方法を提供することを主目的とするものである。

【解決手段】 上記目的を達成するために、本発明は、電極層を準備し、前記電極層上または前記電極層上に成膜されている電荷注入輸送層上に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され、前記電極層または前記電荷注入輸送層とは液体との接触角が異なる分解除去層を形成する工程と、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記光触媒処理層および前記分解除去層を  $200\ \mu\text{m}$  以下の間隙をおいて配置した後、前記分解除去層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方からエネルギーをパターン照射し、前記分解除去層をパターン状に形成する工程と、前記光触媒処理層を前記分解除去層から取り外す工程と、前記分解除去層のパターンに従い、有機 E L 層を電極層上または分解除去層上に形成する工程とを少なくとも有することを特徴とする E L 素子の製造方法を提供する。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 2 2 7 2 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社